



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 9, série 3

2010/2011



Korespondenční seminář probíhá pod záštitou
Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy
Hlavova 2030
128 43 Praha 2

Milí příznivci chemie i ostatních přírodovědných oborů!

Právě držíte v rukou zadání úloh Korespondenčního Semináře Inspirovaného Chemickou Tematikou, KSICHTu. Už devátým rokem pro vás, středoškoláky, KSICHT připravují studenti a pracovníci Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Vysoké školy chemicko-technologické, Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity a Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého.

Jak KSICHT probíhá?

Korespondenční seminář je soutěž, při níž si vy, řešitelé KSICHTu, dopisujete s námi, autory, a naopak. Vy nám pošlete řešení zadaných úloh, my vše opravíme, ohodnotíme a zašleme vám je zpátky s přiloženým autorským řešením a pěti úlohami nové série. To všechno se za celý školní rok čtyřikrát zopakuje.

Proč řešit KSICHT?

V rámci tohoto semináře se zdokonalíte nejen v chemii samotné, ale i v mnoha dalších užitečných schopnostech. Za všechny jmenujme zlepšení logického myšlení, schopnosti vyhledávat informace, třídít je a zařazovat je do kontextu. Ačkoli to zní možná hrozivě, nebojte, ono to půjde vlastně samo.

Na *výletech* se můžete seznámit s dalšími řešiteli KSICHTu a námi, autory, studenty vysokých škol. Máte šanci rozšířit si své obzory, ale taky se bavit a užít si. Uvidíte, že chemici nejsou suchaři v bílých pláštích.

Na konci školního roku pořádáme na Přírodovědecké fakultě UK *odborné soustředění*, kde si vyzkoušíte práci v laboratoři, seznámíte se s moderními přístroji a poslechnete si zajímavé přednášky. Pro nejlepší řešitele jsou připraveny hodnotné ceny!

Pro letošní akademický rok se nám navíc podařilo zajistit **promíjení přijímacích zkoušek** do chemických (a některých dalších) studijních oborů **na Přírodovědecké fakultě UK**. Bez přijímací zkoušky budou přijati řešitelé, kteří ve školním roce 2009/2010 získali alespoň 50 % z celkového počtu bodů nebo ve školním roce 2010/2011 v 1.–3. sérii získají alespoň 50 % z celkového počtu bodů za tyto série.

Jaké úlohy na vás čekají?

Úlohy se týkají různých odvětví chemie a snažíme se, aby si v nich každý z vás přišel na své. Jsou tu úlohy hravé i pravé lahůdky, jejichž vyřešení už dá práci. Nechceme jen suše prověřovat vaše znalosti, procvičíte si i chemickou logiku a v experimentální úloze prokážete též svou chemickou zručnost. Pokud nezvládnete vyřešit všechny úlohy, vůbec to nevadí, byli bychom moc rádi, kdybyste si z řešení úloh odnesli nejen poučení, ale hlavně abyste se při řešení KSICHTu dobře bavili. Jak se nám naše snažení daří, to už musíte posoudit sami.

KSICHT vám přináší s každou sérií i seriál, čtení na pokračování. V letošním ročníku zařazujeme na vaše přání seriál o živých organismech z pohledu fyzikální chemie. Dozvíte se spoustu zajímavých informací, které vám umožní přemýšlet o světě kolem sebe trochu jinak. Znalosti, které získáte, pak můžete použít nejen při řešení úloh KSICHTu, ale i při dalším studiu chemie.

Jak se tedy můžete stát řešiteli KSICHTu?

Není nic jednoduššího! Stačí se jen [zaregistrovat](#)¹ na našich webových stránkách. Řešení nám poté můžete posílat buď klasicky na adresu **KSICHT, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2** nebo elektronicky přes [webový formulář](#)² jako soubory typu PDF.

V případě jakýchkoliv dotazů či nejasností se na nás prosím kdykoliv obraťte e-mailem ksicht@natur.cuni.cz.

Každou úlohu vypracujte na zvláštní papír (aspoň formátu A5, menší kusy papíru mají totiž tendenci se ztrácet), *uvedte svoje celé jméno, název a číslo úlohy!* Řešení pište čitelně, vězte, že nemůžeme považovat za správné něco, co nelze přečíst.

V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář, uložte každou úlohu do *samostatného souboru typu PDF* a nezapomeňte v záhlaví každé stránky uvést *svoje celé jméno, název a číslo úlohy!* Více informací o elektronickém odeslání řešení naleznete přímo na stránce s formulářem. *Neposílejte nám prosím naskenovaná řešení*, neboť jsou často velice špatně čitelná. Výjimkou jsou nakreslené a naskenované obrázky, které připojíte k řešení napsanému na počítači.

Do řešení také pište všechny vaše postupy, kterými jste dospěli k výsledku, neboť i ty bodujeme. Uvedte raději více než méně, protože se může stát, že za strohou odpověď nemůžeme dát téměř žádné body, ačkoli je správná. Řešení vypracovávejte samostatně, neboť při společném řešení se spoluřešitelé podělí o získané body rovným dílem.

¹<http://ksicht.natur.cuni.cz/prihlaska>

²<http://ksicht.natur.cuni.cz/odeslani-reseni>

KSICHT na Internetu

Na webových stránkách [KSICHTu](http://ksicht.natur.cuni.cz)³ naleznete brožurku ve formátu PDF a rovněž aktuální informace o připravovaných akcích.

Pokud máte dotaz k úloze, můžete se zeptat přímo autora na e-mailové adrese ve tvaru jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz. Jestliže má úloha více autorů, pište prvnímu uvedenému.

Tipy, triky

Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw 2.5 (freeware s povinnou registrací; Windows, Mac OS), ChemSketch 10.0 Freeware (freeware s povinnou registrací; Windows) a Chemtool (GPL; Linux).

Výlet s KSICHTem

Pozor, pozor! Podzimní výlet s KSICHTem se letos bude konat 15.–17. dubna. Tentokrát pojedeme do Blanska. Prosíme zájemce, aby se zaregistrovali na [stránkách KSICHTu](http://ksicht.natur.cuni.cz)⁴ do 4. dubna. Zaregistrujte se však co nejdříve, počet míst je omezen! Informace k výletu budeme na webu průběžně aktualizovat.

Termín odeslání 3. série

Série bude ukončena **7. března 2011**. Vyřešené úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka či čas na serveru KSICHTu).

³<http://ksicht.natur.cuni.cz>

⁴<http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu>

Úvodníček

Drahé Ksichťačky, drazí Ksichťáci,

můj oblíbený herec v jednom z hollywoodských trháků se říká: „Life is like a box of chocolates, you never know what you're gonna get.“ Myslím, že to samé bych mohl s klidem prohlásit i o nové sérii, kterou právě držíte ve svých rukou. Bude totiž trochu více experimentální. Občas vás asi překvapí a občas, doufáme, i potěší novým přístupem. Budeme v ní spolu s vámi experimentovat s literaturou i s jazykem, v improvizované laboratoři i v území ryzí teorie, od prvků až po tajemství života. Co tedy máte očekávat konkrétně?

V první úloze je pro vás na rozehřátí mozkových závitů nachystána rozverná hříčka, během níž budete proplouvat rozbouřeným mořem chemických prvků. Záleží pouze na vás, zda naleznete pomocí předložených indicií správný přístav k zakotvení. Pokud spíše než plavbě neznámými vodami holdujete klidnému posezení u krásné literatury, je pro vás úloha číslo dvě jako stvořena. Pokud jste však na probíranou látku byli zrovna nemocní, nemusíte zoufat, máte nyní výbornou příležitost vše opět dohnat například během návštěvy vaší místní knihovny. V takové knihovně totiž najdete ledacos. Jedna kniha v ní však většinou chybí. Je totiž trochu zvláštní, protože i když obsahuje pouze čtyři písmena, po jejím vytištění by se do vaší knihovny vešla jen stěží. I přesto je však velice skladná a snadno připravená. Nevěříte? Zkuste si to sami v úloze číslo tři. Je to velmi „prosté“, nebo spíše „elementary“, pokud bychom měli hovořit rodným jazykem postavy z úlohy čtvrté. Ostatně nic jiného vám také ani nezbude. Pokud se totiž chcete společně se mnou vydat za tajemstvími slavné Baker Street, bude se vám alespoň základní znalost angličtiny velmi hodit. Co naplat, výprava po stopách vraha by zmohla asi každého. Na závěr proto pro vás máme nachystanou barevnou úložku naplněnou romanticky mihotavým světlem schovaným v teorii kvant a elektronů.

Doufám, že se vám nové úlohy budou líbit a pomohou vám se zabavit při čekání na teplejší jarní měsíce. A nezapomeňte se přihlásit na jarní výlet s KSICHTem. Tentoráte se KSICHT podívá do Blanska. Rezervujte si proto termín 15.–17. dubna. Přeji hodně štěstí při řešení a nashledanou zase v příští sérii.

Honza Havlík

Zadání úloh 3. série 9. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Kdo to řekl?

6 bodů

Autor: Kateřina Heczková

Bylo nebylo... U snídaň seděl učenec, usrkával kávu a pohled upíral na bílou zeď před ním. Když tu se to stalo! „...“ zvolal, sáhl pro papír a pero a netušil, že zanedlouho se díky němu změní učebnice chemie.



Ale kdo to byl? A co řekl? Odpověď musíte hledat v následujících odstavcích. Každý odstavec charakterizuje chemický prvek nebo jeho izotop. Vaším prvním úkolem je zjistit, o který prvek, případně izotop, se jedná, a napsat jeho značku. Tyto značky potom tvoří větu, kterou podle historiky pronesl onen významného chemik. Vaším druhým úkolem bude napsat jeho jméno.

Poznámka: Vzhledem k tomu, že v periodické tabulce se nevyskytuje písmenko *j*, může být nahrazeno písmenkem *i*.

1. Prvek 1 je nekov a jde o p-prvek. S jeho objevem je spojeno jméno Ramsay. Na Zemi se vyskytuje jen ve velmi malých množstvích v atmosféře. Prvek má velmi nízký bod tání a varu a vlastnostmi se blíží ideálnímu plynu. Netvoří sloučeniny. Získává se při frakční destilaci kapalného vzduchu. Používá se jako náplň do výbojek.
2. Také tento prvek je nekov a je biogenním prvkem. Je monoizotopický. V přírodě se vyskytuje jen ve sloučeninách a to hlavně v mořské vodě vázán v organických sloučeninách a jako příměs v chilském ledku. Ve všech skupenstvích tvoří biatomické molekuly. Jeho rozpustnost ve vodě je velmi malá, ale dobře se rozpouští v roztoku KI. V organických rozpouštědlech tvoří růžové nebo růžovofialové roztoky, v anorganických rozpouštědlech je solvatován a tvoří hnědé roztoky. Získává se ze slaných jezer a bažin. Využívá se jako katalyzátor a k dezinfekci.
3. Jde o s-prvek. Patří mezi 5 nejrozšířenějších prvků na Zemi, ale volný je nalézán pouze v nepatrném množství. Vyskytuje se ve třech izotopech. Nás zajímá ten v pořadí „druhý“. Má o několik stupňů vyšší bod tání a varu než „první“. V přírodě se vyskytuje v hydrosféře ve formě oxidu. Tato sloučenina má významné využití v jaderných elektrárnách.
4. Tento f-prvek byl objeven v roce 1789. Nepatří mezi vzácné prvky, ale jeho výskyt je rozptýlen. Přírodní má 2 izotopy s dlouhým poločasem rozpadu. Jde o α -zářič s nízkou radioaktivitou. Je nejtěžším přírodním prvkem.

5. Jde o s-prvek, který se vyskytuje v ortho- a para-formě. Za laboratorní teploty převažuje ortho-forma (65 %), zatímco při 0 K se vyskytuje pouze v para-formě. Jaderný spin isotopu, který nás zajímá, je 1. Jde o stabilní izotop, který nepodléhá radioaktivní přeměně. V přírodě se vyskytuje málo (156 ppm). Jeho nevýznamnější sloučenina je sloučenina s kyslíkem, která se získává frakční destilací nebo elektrolýzou mořské vody. Jeho sloučenina se využívá jako moderátor.
6. Prvek 6 je nejhojnější biogenní prvek na Zemi a tvoří obrovské množství sloučenin. Vyskytuje se volný i vázaný. Nejhojnějším prvkem je i na povrchu měsíce. Přírodní je směsí tří izotopů. Radioaktivní izotopy existují, ale všechny mají krátké poločasy rozpadu. Má dvě alotropické modifikace. Prvek je vysoce reaktivní se silnými oxidačními vlastnostmi. Vyrábí se frakční destilací kapalného vzduchu, velice čistý jej lze připravit rozkladem manganistanů.
7. Poprvé byl tento prvek izolován rozkladem, zahuštěním a vysokoteplotní destilací moči. Je to jediný prvek, který alchymisté popsali za celou dobu své existence. V přírodě je hojně rozšířen a je důležitým biogenním prvkem. Jde o monoizotopický prvek. Vyskytuje se v několika alotropických modifikacích, ale všechny tají na stejnou kapalinu. Tvoří binární sloučeniny téměř se všemi prvky (s výjimkou Sb, Bi a vzácných plynů). Jeho oxokyseliny a oxoaniony jsou četnější než u kteréhokoli jiného prvku s výjimkou Si. Většina průmyslově vyrobeného prvku se spaluje na oxid, který se využívá k výrobě hnojiv.
8. Tento prvek vzniká jako produkt thoriové a uranové rozpadové řady. Jde o bílý, těžký, velmi reaktivní kov (na vzduchu je schopen samovolného vznícení). Ve tmě poskytuje modré luminiscenční světlo, jeho soli barví plamen sytě červeně. Prvek je natolik reaktivní, že je nutné jej uchovávat pod vrstvou alifatických uhlovodíků. Prvek byl izolován v odpadu při těžbě galenitu.
9. Poslední prvek je stříbrolesklý měkký neušlechtilý kov. Nevyskytuje se v rudných ložiscích, ale rozptýleně, takže jeho zkoncentrování a příprava v čistém stavu je obtížnější než u jiných kovů. Je nejrozšířenějším f-prvkem. Tvoří kationty v oxidačním stavu 4+. Důležitým minerálem je monazit.
10. Kdo pronesl větu uvedenou v tajence? Abyste to neměli tak složité, v odstavci níže jsou vypsána data, která nějak s tímto chemikem souvisí (rok významného objevu, udělení Nobelovy ceny, apod.).
1855, 1860, 1867 - 1890, 1869, 1870, 1871, 1955, „dva ku třem“

Úloha č. 2: Chemie v literatuře**6 bodů**

Autoři: Eva Vrzáčková a Petr Distler

Jistě všichni máte rádi předmět český jazyk a literatura. Rozbory románů, poezie, to je ta pravá romantika knih, které člověk musí přečíst, ale skřípou mu u toho zuby. Ovšem pozor! I četba takové prózy může být velmi zajímavá, ba dokonce přímo inspirující. V této úložce bychom vám chtěli představit několik knížek, které se pro chemika stanou velmi čtivé a rozhodně už nad nimi nikdy neohrnete nos. Tak šup do knihovny! Přejeme vám příjemné počtení s chemickou literaturou.

Část 1

Hned ze začátku se ponoříme do díla jednoho z největších českých prozaiků druhé poloviny dvacátého století, který získal slávu nejenom u nás, ale i v zahraničí, Bohumila Hrabala. V díle Bambini di Praga, které napsal společně s Václavem Nývlttem, rozmlouvá pojišťovák Bucifal s Drogistou o jistém přípravku, který Drogista připravil.

1. O jaký přípravek se jedná po chemické stránce (napište nám vzorec i chemický název) a jak se v dané knížce jmenoval?
2. K čemu sloužil tento přípravek? Jaké chemické reakce se přípravek účastní?
3. Pokuste se najít v této části knihy chybu a opravte ji.
Nápověda: Chyba se nachází do 3 stránek od pasáže o daném přípravku.
4. V knize se také mluví o utrejchu – copak jím pan Drogista myslel? Napište nám, jestli má něco společného s daným přípravkem.
5. Žádný chemik nemůže přehlédnout významnou zmínku o ohňostroji pro benátskou noc. Napište nám, jaké barvy použil pan Drogista pro jeho přípravu? S jakou barvou byste nebyli spokojeni?

Část 2

Scénu jako vystřiženou z chemické laboratoře, kdy se mladý student pokouší připravit určitou látku, popsala ve své knize Předtucha Marie Pujmanová. Laboratoř nebyla školní ani pracovní, byla na půdě domu, ale i přesto se v ní dalo nalézt mnoho zajímavého vybavení i chemikálií.

6. Jak se mladý student jmenoval a v jakém vztahu byl k hlavní hrdince?

7. Co při daném pokusu s kamarádem Karlem smíchali? Napište názvy látek a popište děj chemickou rovnicí.
8. Pročpak se málem přiotrávili?
9. Nakreslete nám aparaturu, ve které byste daný pokus prováděli v dnešní době.
10. Jaké bylo chemikovo oblíbené laboratorní sklo a v jakém městě ho koupil?

Část 3

Další české dílo 20. století, ve kterém můžeme najít chemickou tematiku, je Mladý muž a bílá velryba. Autor se neomezuje jen na chemii, najdeme zde i motivy lásky, sobectví a snahy úspěchu za každou cenu.

11. Napište nám jméno autora románu.
12. Ve kterém městě se odehrává děj? Jak se jmenuje chemická továrna? Napište nám, zda skutečně existovala, nebo si ji autor vymyslel.
13. Spisovatel vydal ještě – mimo jiné – jeden významný román z prostředí chemické továrny, který byl v roce 2004 zfilmován. Jak se tento román jmenoval a kdo daný film režíroval?

Úloha č. 3: DNA z banánů**9 bodů**

Autoři: Luděk Míka a Jana Filipová

Jako již tradičně, i letos jsme si pro vás připravili úlohu praktickou, abyste věděli, že na to, abyste mohli dělat chemické experimenty, není vždy úplně nutné mít vybavenou chemickou laboratoř a dobře zásobený sklad chemikálií.



K provedení pokusu budete potřebovat: mixér (ale stačí i vidlička), několik menších plastových kelímků (vhodné jsou průhledné, objem 50–100 ml), kávový filtr (stačí i papír filtrační), lžičku a lžíci, skleněnou tyčinku (případně párátko), banán, vodu, saponát, sůl a vychlazený líh (případně slivovice nebo vodka).

- i. Oloupaný banán a půl hrnku vody vložte do mixéru a mixujte, dokud si nejste jisti, že je banán dokonale rozmixovaný (pokud nemáte k dispozici mixér, rozmačkejte banán ve vodě vidličkou), směs odlijte do plastového kelímku.
- ii. Smíchejte 1 lžičku saponátu s $\frac{1}{4}$ lžičky soli v dalším plastovém kelímku. Směs míchejte až do úplného rozpuštění. Snažte se ale nevytvořit pěnu.
- iii. Přidejte 2 lžíce rozmixovaného banánu do kelímku se směsí saponátu a soli. Směs míchejte plastovou lžičkou alespoň 10 minut.
- iv. Směs přefiltrujte přes kávový filtr do plastového kelímku, pokud není filtrát téměř čirý, filtraci ještě jednou zopakujte.
- v. Do malého průhledného plastového kelímku nalijte vychlazený líh do výšky asi 2 cm a zhruba stejné množství filtrátu pomalu nalijte malým proudem k alkoholu (ve výsledku dojde k jeho podvrstvení).
- vi. Směs nechte stát asi 3 minuty, mezitím se na rozhraní vrstev objeví bílé chuchvalce vláken s bublinkami vzduchu.
- vii. Použijte skleněnou tyčinku nebo párátko k vylovení bílých chuchvalců DNA.
- viii. Chuchvalce opatrně promyjte lihem a přeneste do malé plastové zkumavky (eppendorfký) s lihem.

K pokusu je nutné použít plastové nádoby, DNA má velkou afinitu ke sklu, nalepila by se na něj a přicházeli byste zbytečně o produkt. Ze stejného důvodu je dobré v předposledním kroku vytahovat vysráženou DNA z roztoku skleněným nástrojem. Místo lihu můžete použít i nějakou lihovinu, ale je potřeba, aby měla více než 50 % alkoholu a pokud možno žádné další přidané látky (rum ani becherovka nefungují).

1. Trochu vyrobené DNA v lihu v malé plastové zkumavce, kterou jste dostali spolu se zadáním, nám pošlete spolu s vaším řešením. Eppendorfku pro jistotu omotejte parafínovou páskou (parafilmem), která byla přiložená k zadání. Parafilm je velice pružný, je třeba ho natáhnout a v nataženém stavu namotat na eppendorfku, jeho následným smrštěním dojde k utěsnění. K tomuto účelu lze použít také izolepu či elektrikářskou pásku.
2. Napište protokol o provedení vašeho experimentu. Uvědomte si, že protokol není totéž co návod. V protokolu musí být popsáno, jak jste pokus prováděli vy. Podle vašeho protokolu by jakákoli další osoba měla být schopna pokus zopakovat ve stejném provedení, měla by zopakovat i vaše případné chyby. Protokol se nepíše v bodech, ale jako souvislý text. Je dobrým zvykem protokol psát v minulém čase v trpném rodě („na filtrační papír bylo nanášeno...“), nebo v činném rodě („navázili jsme asi 5 g...“ nebo „navázil jsem...“).
3. Je možné k experimentu využít i jiný druh ovoce? Proč? Uveďte alespoň jeden rozumný důvod, proč byl použit právě banán.

Nyní se podíváme na to, jak DNA vlastně vypadá a z čeho se samotná molekula skládá. Celá molekula se dá rozčlenit na 3 části. Vlastní báze, zbytek cukru a fosfátové skupiny.

4. Jakou funkci mají jednotlivé části v DNA?
5. Co vlastně zkratka DNA znamená? Proč se jedná o kyselinu, když je složena z bází?
6. Podle struktury se báze rozdělují na 2 skupiny. Jak se tyto skupiny nazývají a které báze do nich patří?
7. Existuje poučka o poměru jednotlivých bází v molekule DNA. Tato poučka byla odvozena čistě empiricky ještě před objevem struktury DNA a je pojmenována podle amerického biochemika. Jak se tato poučka nazývá? Jak zní?
8. Víte, že v molekule DNA je 20 % bází tvořeno bázemi thyminovými. Spočítejte s použitím odpovědi na předchozí otázku procentuální zastoupení ostatních bází v molekule.
9. A nakonec otázka anketní: Ze které strany loupete banán?

Úloha č. 4: Hoemoglobin**8 bodů**

Autor: Pavel Řezanka

Po několikaleté přestávce vám opět přinášíme cizojazyčnou úlohu. Tentokrát ovšem pouze v angličtině. Vaše odpovědi pište ale prosím ve vašem rodném jazyce, nikoli v angličtině.

“I've found it! I've found it,” he shouted to my companion, running towards us with a test-tube in his hand. “I have found a re-agent which is precipitated by hoemoglobin, and by nothing else.”

Had he discovered a gold mine greater delight could not have shone upon his features.

“Dr. Watson, Mr. Sherlock Holmes,” said Stamford, introducing us.

1. Write the name of the author of the text in the introduction. When was the story first published and what was its name?

“Why, man, it is the most practical medico-legal discovery for years. Don't you see that it gives us an infallible test for blood stains. Come over here now!” He seized me by the coat-sleeve in his eagerness, and drew me over to the table at which he had been working. “Let us have some fresh blood,” he said, digging a long bodkin into his finger, and drawing off the resulting drop of blood in a chemical pipette. “Now, I add this small quantity of blood to a litre of water. You perceive that the resulting mixture has the appearance of pure water. The proportion of blood cannot be more than one in a million. I have no doubt, however, that we shall be able to obtain the characteristic reaction.” As he spoke, he threw into the vessel a few white crystals, and then added some drops of a transparent fluid. In an instant the contents assumed a dull mahogany colour, and a brownish dust was precipitated to the bottom of the glass jar.

2. Nobody knew what was the composition of the white crystals. There could be one explanation based on Sonnenschein's test (1872). What is the principle of this test?
3. Calculate the amount (in milligrams) of a salt which is used for Sonnenschein's test (don't forget that only dihydrate of this salt is commercially available) and the volume (in microlitres) of water to prepare 10 ml of saturated solution (without adding any other compounds). Density of saturated solution is 1,450 g/ml. Solubility of the salt (pure salt, not dihydrate; $M = 293,82 \text{ g mol}^{-1}$) is 72,40 g/100 ml of pure water. Density of



water is $998,0 \text{ kg m}^{-3}$ and density of salt dihydrate ($M = 329,83 \text{ g mol}^{-1}$) is 4179 kg m^{-3} .

“Beautiful! Beautiful! The old Guaiacum test was very clumsy and uncertain. So is the microscopic examination for blood corpuscles. The latter is valueless if the stains are a few hours old. Now, this appears to act as well whether the blood is old or new. Had this test been invented, there are hundreds of men now walking the earth who would long ago have paid the penalty of their crimes.”

4. What is the Guaiacum test? Who first described this test? And when?
5. Draw a structure and write a name of a compound that is responsible for reaction with haemoglobin during the Guaiacum test.
6. This compound has no carboxylic group but its name contains the word “acid”. Explain.

Úloha č. 5: Světelná**15 bodů**

Autor: Ondřej Demel

Sešlo se několik kamarádů, a aby řeč nestála, dal každý z nich k dobru jednu historku o tom, s čím zajímavým se v poslední době potkal. Jeden povídá: „Představte si, plavu si takhle v moři a potkám malou chobotničku. Ale jak jsem se k ní přiblížil, rozsvítilo se kolem ní takové namodralé světlo a najednou byla pryč.“ Druhý na to povídá: „To nic není, já jsem potkal jednoho chemika, ten šlil dvě tekutiny, jedné říkal luminol nebo tak nějak, a najednou mu to začalo svítit.“ Třetí si přisadil: „To já zase viděl mikroskop, u kterého zapli nějakou výbojku s nápisem ‚black light‘, a najednou se jim v tom vzorku, co tam měli, rozsvítily nějaké modré tečky nebo co!“ A čtvrtý se zase vrátil z nočního výletu a pochvaloval si svoje nové hodinky: „Představte si, co ty jím hodinky dovedou. Ve tmě jim samy od sebe svítí ručičky a přitom to nežere žádnou elektřinu. Zpočátku to je vidět suprově, během noci to sice bledne, ale pořád je to moc fajn.“



Kde se bere světlo v chemických systémech? Je-li molekula v excitovaném stavu, může přejít do energeticky nižšího stavu a současně vyzářit elektromagnetické záření, jehož energie odpovídá energetickému rozdílu mezi výchozím a koncovým stavem.

$$\Delta E \equiv E_{\text{konc}} - E_{\text{vych}} = E_{\text{foton}} \quad (1)$$

Stejně tak může pohltnout elektromagnetické záření a přejít z energeticky nižšího do vyššího stavu. Celý proces probíhá na úrovni jedné molekuly, takže typicky dochází k emisi či absorpci jednoho kvanta elektromagnetického záření – fotonu – v důsledku přechodu jedné molekuly z jednoho stavu do druhého. Energie fotonu E_{foton} souvisí s jeho frekvencí f podle vztahu

$$E_{\text{foton}} = hf, \quad (2)$$

kde h je Planckova konstanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s.

Frekvenci můžeme dále převést na vlnovou délku a vlnočet elektromagnetického záření

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad \nu = \frac{1}{\lambda}, \quad (3)$$

kde c je rychlost světla.

1. Než přejdeme k zajímavějším molekulám, vyzkoušejme si to v praxi pro nejjednodušší systém – atom vodíku. Energetické hladiny atomu vodíku

jsou dány jako

$$E(n) = \frac{-13,6 \text{ eV}}{n^2}, \quad (4)$$

kde n je kvantové číslo. Určete frekvenci, vlnovou délku a vlnočet fotonu, který je pohlcen při přechodu z hladiny $n = 2$ do hladiny $n = 4$.

To, jaké elektromagnetické záření molekula pohlcuje či vyzařuje, závisí na energetických hladinách molekuly. K jejich zkoumání se musíme podívat, jak to v molekule vypadá. Molekulu můžeme chápat jako soustavu elektronů a jader. Pohyb částic v molekule můžeme, v rámci takzvané Born-Oppenheimerovy aproximace, rozdělit na dvě části. Jednou je pohyb elektronů okolo „stojících“ jader, druhou je pak pohyb jader. Ten můžeme dále rozdělit do několika příspěvků: translačního, rotačního a vibračního. Každému atomu přísluší tři stupně volnosti, molekula s N atomy má tedy stupňů volnosti $3N$. Tyto stupně volnosti můžeme rozdělit na translační, odpovídající translaci molekuly jako celku, rotační, odpovídající rotaci molekuly jako celku, a vibrační, při kterých se mění vzdálenosti a úhly mezi atomy. K translaci molekuly může docházet ve třech nezávislých směrech, proto má molekula tři translační stupně volnosti. Podobně molekulou můžeme točit okolo tří navzájem kolmých os, čemuž odpovídají tři rotační stupně volnosti. Pozor, u lineárních molekul leží na jedné ose celá molekula, a tak mají jen dva rotační stupně volnosti. Zbylé stupně volnosti pak odpovídají vibracím.

- Určete počet rotačních, vibračních a translačních stupňů volnosti pro HF, CO₂ (lineární molekula) a H₂O (lomená molekula).

Energii celé molekuly můžeme, v určitém přiblížení, popsat jako součet příspěvků translační, rotační, vibrační a elektronické energie. Do té patří vedle kinetické energie elektronů ještě přitažlivé a odpudivé interakce mezi částicemi systému.

Omezme se pro jednoduchost na dvouatomovou molekulu. Pomineme-li translaci molekuly, která ve spektroskopii hraje zanedbatelnou roli, můžeme popsat energii jako

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (5)$$

$$E_{\text{vib}} = hc\omega_e(v + 1/2) \quad (6)$$

$$E_{\text{rot}} = hcBJ(J + 1) \quad (7)$$

kde v je vibrační kvantové číslo, ω_e je harmonická vibrační frekvence, J je rotační kvantové číslo a B je rotační konstanta. Kvantová čísla v a J nabývají

celočíslných hodnot $0, 1, 2, \dots$ ⁵

Všimněme si, že k určení celé energie, a tím pádem celého stavu molekuly, musíme znát jak rotační, tak vibrační, tak elektronický stav molekuly.

3. Určete rotační a vibrační energii molekuly HF v základním elektronickém stavu pro $v = 0$, $J = 4$ a porovnejte ji s disociační energií D_e . $D_e = 6,127$ eV, $\omega_e = 4138,32 \text{ cm}^{-1}$ a $B = 20,9557 \text{ cm}^{-1}$. Disociační energii zde bereme jako rozdíl elektronické energie v minimu potenciální křivky a při disociaci. Co z toho můžeme usoudit o relativní velikosti elektronické, vibrační a rotační energie molekuly?

Přechodům ve viditelné a ultrafialové oblasti odpovídají elektronické přechody, tj. přechody, při kterých dochází ke změně elektronického stavu. Při elektronických přechodech se může měnit i rotační a vibrační stav molekuly, protože energie k tomu potřebná je mnohem menší než energie elektronického přechodu. Tímto způsobem získáme pro jeden elektronický přechod celou sérii čar odpovídajících stejnému elektronickému přechodu, ale lišících se ve vibračním a rotačním kvantovém čísle pro výchozí a koncový stav, což nazýváme rotační a vibrační strukturou elektronického přechodu.

Mějme nyní dvouatomovou molekulu a nechme ji pohltit foton o vhodné energii a molekula tak přejde do vyššího elektronického stavu. Předpokládejme, že základní i koncový stav jsou singlety. Soustředme se nyní na vibrační strukturu absorpčního pásu. Celý proces probíhá při pokojové teplotě, a tak je naše molekula před absorpcí v základním vibračním stavu $v' = 0$. Absorpce fotonu je velmi rychlý proces, a tak předpokládejme, že pohyb molekul je dostatečně pomalý na to, aby se poloha atomů během přechodu nezměnila. V tomto případě je pravděpodobnost přechodu do vibračního stavu v'' přímo úměrná druhé mocnině překryvu výchozího a koncového vibračního stavu $S(v', v'')$.

4. Mějme základní a excitovaný stav molekuly YZ se stejnou vibrační harmonickou frekvencí. V tomto případě platí pro překryv základních vibračních stavů vztah

$$S(v' = 0, v'' = 0) = e^{-(R_e^0 - R_e^1)^2 / 4\alpha^2}, \quad (8)$$

kde R_e^0 a R_e^1 jsou délky vazeb pro základní a excitovaný stav,

$$\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{k\mu} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (9)$$

⁵Pozor, ve spektroskopii se často hovoří o vibrační harmonické frekvenci a uvádí se místo toho příslušný vlnčet.

silová konstanta k souvisí s vibrační frekvencí (vlnočtem)

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (10)$$

μ je redukovaná hmotnost molekuly

$$\mu = \frac{m_Y m_Z}{m_Y + m_Z}. \quad (11)$$

Je dáno $A_r(\text{Y}) = 15$, $A_r(\text{Z}) = 24$, $\omega_e = 1500 \text{ cm}^{-1}$. Určete, jaká část molekul přejde při absorpci do základního vibračního stavu, pokud

- (a) $R_e^0 = R_e^1 = 1,1 \text{ \AA}$,
- (b) $R_e^0 = 1,1 \text{ \AA}$, $R_e^1 = 1,15 \text{ \AA}$,
- (c) $R_e^0 = 1,1 \text{ \AA}$, $R_e^1 = 1,2 \text{ \AA}$.

Všimněte si, že tato pravděpodobnost rychle klesá s rostoucím rozdílem rovnovážné délky vazby pro základní a excitovaný elektronický stav. Současně roste pravděpodobnost, že koncový stav bude některý z vyšších vibračních stavů. Ve spektru pak vidíme několik přechodů, které se neliší v počátečním ani koncovém elektronickém stavu, ale liší se v koncovém vibračním stavu, tedy pozorujeme vibrační strukturou elektronického pásu.

5. Absorpční pás molekuly XY má vibrační strukturu tvořenou přechody o vlnočtech 21 000, 22 000 a 23 000 cm^{-1} . Co z toho můžeme usoudit o vibrační frekvenci základního elektronického stavu? A co o vibrační frekvenci excitovaného elektronického stavu? K určení vibrační složky energie použijte rovnici (6).

Podívejme se nyní, co se stane s čerstvě vytvořeným excitovaným stavem. Ten má totiž poměrně hodně energie a velmi ochotně se jí zbaví. Uvažujme nyní následující procesy: vibrační relaxaci, tj. nezářivý přechod z vyššího vibračního stavu $v = v''$ do základního vibračního stavu $v = 0$ (beze změny elektronického stavu molekuly), fluorescenci, tj. zářivý přechod nazpět z excitovaného do základního elektronického stavu, a mezisystémový přechod, tj. přechod do elektronického stavu s jinou multiplicitou. Tyto procesy znázorňuje Jablonskiho diagram.

6. Mějme molekulu XY. Nakreslete schema energetických hladin pro tři elektronické stavy: základní stav S_0 a excitované stavy S_1 a T_1 , kde S odpovídá singletním a T tripletním stavům. Pro každý z těchto stavů vyznačte odpovídající vibrační hladiny. Ve schématu dále vyznačte

- (a) absorpci $S_0(v' = 0) \rightarrow S_1(v'' = 3)$
- (b) fluorescenci $S_1(v' = 0) \rightarrow S_0(v'' = 2)$
- (c) mezisystémový přechod $S_1(v' = 0) \rightarrow T_1(v'' = 1)$
- (d) fosforescenci $T_1(v' = 0) \rightarrow S_0(v'' = 3)$
- (e) vibrační relaxace

Zde kvantové číslo v' odpovídá počátečnímu a v'' koncovému vibračnímu stavu.

7. Necht molekula XY absorbuje při procesu $S_0(v' = 0) \rightarrow S_1(v'' = 3)$ foton o vlnové délce $\lambda = 450$ nm. Vibrační harmonické frekvence pro stav S_0 a S_1 jsou 1500 a 1200 cm^{-1} . Určete vlnovou délku fluorescence $S_1(v' = 0) \rightarrow S_0(v'' = 2)$.

Z předchozího spektra je zřejmé, že fluorescenční záření je oproti absorpčnímu pásu posunuto k delším vlnovým délkám, což se nazývá červený posun.

- 8. Vysvětlete příčinu červeného posunu fluorescenčního spektra oproti absorpčnímu a popište, za jakých podmínek se s ním setkáme.
- 9. Experimentálně je známo, že k fluorescenci dochází ze základního vibračního stavu. Co z toho můžeme usoudit o rychlosti fluorescence a vibrační relaxace?

Fluorescence i fosforescence jsou z kinetického hlediska procesy prvního řádu, tj. rychlost je přímo úměrná počtu částic v příslušném výchozím stavu. Typické střední doby života jsou řádově nanosekundy až stovky mikrosekund pro fluorescenci a milisekundy, někdy až hodiny pro fosforescenci.

10. Jak byste vysvětlili, že jeden z těchto procesů je o několik řádů rychlejší než druhý?
- (a) Mějme 1 mol látky fluoreskující ze stavu S_1 při vlnové délce 400 nm. V čase $t = 0$ je všechna ve stavu S_1 . Kolik energie se vyzáří za čas $t = 1$ s? Střední dobu života fluorescence je pro daný stav je rovna 1 ns.
 - (b) Mějme 1 mol látky fosforeskující ze stavu T_1 při vlnové délce 400 nm. V čase $t = 0$ je všechna ve stavu T_1 . Kolik energie se vyzáří za čas $t = 1$ s? Střední doba života fosforescence je pro daný stav rovna 10 s.

Excitované stavy nemusí vznikat pouze absorpcí záření, ale mohou vznikat i chemickou reakcí. Tyto excitované stavy pak mohou následně ztratit energii

vyzářením fotonu a přejít tak zpátky do základního stavu. Podle toho, zda k chemické reakci dochází v živém organismu, nebo mimo něj, pak rozlišujeme tzv. bioluminiscenci a chemiluminiscenci.

Tak, a teď už bychom měli být schopni vysvětlit příhody čtyř kamarádů.

11. Na základě výše uvedeného vysvětlete čtyři jevy popsané v úvodu úlohy:

- (a) svítící chobotničku
- (b) chemikovu zářící baňku
- (c) modré světlo pod mikroskopem
- (d) svítící hodinky

U jednotlivých případů rozhodněte, zda při něm dochází k fluorescenci, fosforescenci, chemiluminiscenci či bioluminiscenci. U každého případu uveďte, odkud pochází vyzařená energie. Proč mají organely pod mikroskopem (c) modrou barvu?

Řešení úloh 2. série 9. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Puzzlovaná

6 bodů

Autoři: Jan Bartoň a Luděk Míka

1. Tajenka: KSICHT – think different
2. Složená puzzle jsou uvedena v příloze.
3. Nerozpustný křeček je diskusní klub řešitelů a autorů KSICHTu.

Otázka 1 – 1 bod, otázka 2 – 4 body a otázka 3 – 1 bod. Celkem 6 bodů.

Úloha č. 2: Padesatero alchymistovo**7 bodů**

Autor: Eva Šimková

1. Z kádinky jen čistou vodu pítí budeš. *V laboratoři nepijeme a z laboratorního nádobí už vůbec ne.*
2. V laboratoři ethanolu nepožiješ. *Souhlas, v laboratoři nepožiješ ani jídlo, ani pítí. Hlavně platí, že v alkoholickém opojení do laboratoře nechodíme (auto byste přece opilí neřídili).*
3. Při vážení chemikálie na váhu sypati budeš. *Navazujeme do příslušné nádoby a chemikálii do ní přidáváme mimo váhu.*
4. Brýle své nadarmo na nos nedáš, při lehkých úkolech je ve stole svém uchovávatí budeš. *Brýle na nose za každých okolností.*
5. Laboratoř svou před výbuchem chraň. *Souhlas.*
6. Plamen kahanu uctívati budeš, při zapalování jeho do roury plamenné shora koukati budeš. *No, jestli byste byli radši bez vlasů a obočí, proč ne... Při zapalování kahanu od něj stojíme v bezpečné vzdálenosti (cca na délku paže) a díváme se na něj zbokou, v žádném případě se nenahýbáme nad ústí.*
7. Kyseliny a louhy koncentrované ukládati do nejvyšších polic budeš, by děti na ně nedosáhly ni ze židle. *Koncentrované žíraviny by měly být maximálně ve výšce ramen, pokud jsou umístěny výše, mohly by při manipulaci na pracovníka spadnout a způsobit mu zranění.*
8. Vodu do koncentrované sírovky proudem chrstati budeš, bys ji naředil. *Přidáváme vždy kyselinu do vody, pomalu a za míchání, při ředění se roztok velmi silně zahřívá. Pokud bychom do koncentrované kyseliny kápli vodu, mohla by se kapka vypařit a rozpínající se vodní pára by způsobila vykypění nebo vyprsknutí kyseliny z nádoby, což by nám mohlo způsobit poleptání.*
9. Modrou skalici v krabici s nápisem NaCl uchovávatí budeš. *Pro označování nádob s chemikáliemi platí celá řada pravidel, to nejzákladnější je snadné: v nádobě musí být to, co je uvedeno na štítku.*
10. Boty své vždy raději uzavřeny měj, bys v nebezpečí prchat mohl. *Souhlas. Uzavřená obuv má navíc tu výhodu, že máte o vrstvu navíc, když vám něco kápne na nohu.*
11. Raděj užij mozků svého, než cokoliv učiníš. *Souhlas.*

12. Při činnosti utajované v laboratoři zamykati se budeš. *V laboratoři se zásadně nezamykáme. Co kdybychom potřebovali nouzový východ?*
13. Znecti vedoucího svého i laborantku svou. *Drobný tiskařský šotek. Laborantku se obvykle vyplatí ctít, o vedoucím ani nemluvě.*
14. Ústím zkumavky zahříváné na nepřítele svého mířiti budeš. *Ústí nádob, u kterých hrozí vykypění jejich obsahu, vždy namíříme do volného prostoru tak, abychom nikoho neohrozili.*
15. Organický odpad do výlevky líti budeš. *Tak to ne, na to máme určené odpadní nádoby, jejichž obsah se buď recykluje, nebo ekologicky likviduje.*
16. Dichromanem nejlépe žízeň uhasíš. *Dichroman draselný, R-45-46-60-61-8-21-25-26-34-42/43-48/23-50/53, seznamte se. Chemikálie zásadně nepijeme, ani nejíme.*
17. Popel z cigaret svých jen do popelníku odklepávati budeš. *Používat popelník je chvályhodné, ale v laboratoři se nekouří.*
18. Toliko jen vody do odměrné baňky lij, bys její rysku nepřesáhl. *Souhlas.*
19. Nepořádek na stole svém alespoň jednou za rok uklidíš. *Nepořádek na stole značně ohrožuje bezpečný chod laboratoře, proto je potřeba udržovat svoje pracovní místo uklizené neustále.*
20. Při zasažení kyselinou ihned louh koncentrovaný do rány nalij, bys její sílu otupil. *Při poleptání zasažené místo zbavíme oděvu, co nejdříve omýváme proudem vlažné vody, poté zajistíme sterilní krytí rány a návštěvu lékaře.*
21. Návodů v průběhu experimentu čisti budeš, postupy v nich uvedené spíše jako návrhy ber, vždyť tvůrčímu duchu meze nekladou se. *Pro svou vlastní bezpečnost musíme vědět, co děláme a proč to děláme, proto máme návod prostudovaný předem a dodržujeme pokyny v něm uvedené.*
22. Chemikálie zamilované domů si nositi budeš. *Co laboratoř schvátí, to už nenavrátí. Laboratoř je místo pro výzkum a vývoj, produkty syntéz často nejsou z toxikologického hlediska vůbec prozkoumané, proto z laboratoře zásadně nic neodnášíme.*
23. Říčení polnic mých oznamuje ti, že vlasy své přerostlé v ohon stažené nositi budeš. *Souhlas, obzvláště pokud nemáte rádi pach spálených vlasů. Rozpuštěné vlasy navíc obvykle svému nositeli zmenšují zorné pole a mají nepěkný zvyk všude se plést.*

24. Před pipetováním si ústa vypláchni, ať si do roztoku nečistoty nenaplujješ. *Nikdy nenasáváme tekutinu do pipety ústy. Od toho jsou nástavce nebo balónky.*
25. Jedy ve skříni zamčené uchovávatí budeš. *Souhlas. A evidenci o jejich množství v této skříni provedeš.*
26. Sklo rozbité do koše na papír nahaž, vždyť vše se stejně na konci v prach obrátí. *Dlouhodobou pracovní neschopnost uklízeče tím spolehlivě zajistíš. Na střepy je vždy určena speciální nádoba, aby při manipulaci s odpadem nedošlo k úrazu.*
27. Nošení štítu jen pustou pýchou jest, lépe srdečná modlitba tě ochrání. *Pokud máte rádi svůj obličej, chraňte ho při nebezpečných operacích plastovým ochranným štítem. Je to levnější a méně bolestivé, než následná plastická chirurgie.*
28. Plášť chymikův jeho vysvědčením jest, proto čím více děr a fleků, tím zasloužilejší mudrc. *Plášť by měl být čistý a bez děr, aby splňoval svou funkci, tj. ochranu svého nositele.*
29. Eliášovým ohněm zasaženého kovovou tyčí štouchni, to jej probere. *Při zasažení elektrickým proudem můžeme postiženého od vodiče „urazit“ nevodivým předmětem, např. dřevěnou násadou od koštěte. Ale spolehlivější a bezpečnější je prostě vypnout pojistky (což ovšem vyžaduje znalost jejich umístění).*
30. Divně smrdutých věcí v digestoři otevírej, pomni, bys odtah její zapnul. *Souhlas.*
31. Popáleninu čerstvým máslem ošetři. *Popáleniny nižšího stupně (zarudnutí, puchýře) pouze chladíme pod tekoucí vodou a poté sterilně překryjeme. Popáleniny vyšších stupňů (otevřené rány) pouze sterilně překryjeme, přiškvařený oděv nestrháváme a zajistíme lékařské ošetření.*
32. Někam-li bys zbytky chemikálií vylíti chtěl, pomni, že nádoba s odměrným roztokem bližního tvého nedotknutelnou jest. *Souhlas. Příprava odměrných roztoků o přesné koncentraci je zdouhavá a pracná záležitost, proto děláme vše pro to, aby zásobní roztoky zůstávaly čisté (např. nepipetujeme přímo ze zásobní lahve a zbytky odměrného roztoku, který jsme si odlili do kádinky, do zásobní lahve zásadně nevracíme).*
33. Vlastnosti látek rozličných projeví se v pravou chvíli samy, netřeba zjišťovat je předem. *Vždycky je potřeba vědět, jaké rizikové vlastnosti má látka, s níž pracujeme, aby bylo možno těmto rizikům předcházet.*

34. Nosíš-li dítě pod srdcem, pokusům se nevyhýbej, chymika si z děcka vychováš. *Těhotné ženy a kojící matky by se v laboratoři vůbec neměly vyskytovat, mohly by tím ohrozit jak sebe, tak své dítě.*
35. Bez varného kamínku rozpouštědla nezahřeješ. *Souhlas, utajený var může nadělat pěknou paseku. (Už vám někdy něco vybuchlo v mikrovlnce?)*
36. Pečlivě nádobí své umýváti budeš, destilkou ho opláchnouti nezapomeň. *Souhlas.*
37. Azbest v malých dávkách vdechovaný v jakémkoli množství neškodný jest. *Azbestová vlákýnka se usazují v plicích a způsobují degenerativní změny, které mohou vést až k rakovině plic, proto děláme všechno pro to, abychom azbest nevdechovali vůbec.*
38. Zrak sluch, chuť a čich vyjeví ti mnohá tajemství. *Chuť je smysl, který v normální laboratoři rozhodně nepoužíváme. Samostatnou kapitolou je sensorická analýza, ta se však provádí pouze u potravin.*
39. Meniskus v pipetě palcem nastavuj. *Zásadně ukazováčkem. Je to daleko citlivější.*
40. Baňku odměrnou v sušárně horkovzdušné vždy suš. *Kalibrované odměrné sklo se nesmí zahřívat, sklo vzhledem ke svému amorfnímu charakteru při zahřátí mění svůj objem. Odměrné nádobí proto necháme volně uschnout za pokojové teploty.*
41. Pomni, že sodík nadbytečný jest nejlépe do výlevky hodit. *A pěkný ohňostroj tím způsobit. A možná, že vybuchne i potrubí. Odpadní sodík skladujeme pod petrolejem v odpadní nádobě do té doby, než ho předáme specializované firmě k ekologické likvidaci.*
42. Několikerým roztokem smrdutým pod nosem bližního svého mávati nebudeš. *Souhlas, se smrdutými roztoky pracujeme v digestoři.*

První slabiky správných příkázání tvoří tajenku. Pořadí slabik zůstává zachováno. Mezery mezi slovy si doplňte sami. Tajenka: V laboratoři jedině bezpečně.

Za každé správně opravené příkázání 0,2 bodu, pokud se vám podařilo „opravit“ správnou variantu na špatnou -0,1 bodu, řešení šifry 2 body, za návrhy příkázání po 0,2 bodech a za obrázek dle výsledného estetického dojmu až 1,4 bodu. Celkem 7 bodů.

Úloha č. 3: Žárovková**10 bodů**

Autor: Jan Havlík

1. Autorem básnické skladby Edison z roku 1927 je Vítězslav Nezval. Osobou oslavovanou v básni je Thomas Alva Edison.
2. Rozžhavené uhlíkové vlákno je velmi citlivé i na stopy kyslíku, ve kterém by velmi rychle shořelo. Důvod, proč jako náplň nebyl používán argon, je prozaický. Zatímco první žárovka využívající zuhelnatělé bambusové vlákno byla vynalezena Heinrichem Göbelem již v roce 1854, argon jako prvek byl však objeven až o 40 let později roku 1894 lordem Rayleighem a sirem Williamem Ramsayem.
3. Inertní plyn omezuje vypařování wolframového vlákna při vysokých teplotách. Zamezuje tak černání stěn žárovky nasublimovaným elementárním wolframem a prodlužuje životnost vlákna. Povlak na stěnách může být způsoben i případnou netěsností žárovky. Případný vnikající vzduch reaguje s vláknem za vzniku nitridu wolframu a směsi jeho různých zbarvených oxidů. Další příčinou černání mohou být i stopy vlhkosti. Voda je při vysokých teplotách vláknem rozkládána na vodík a kyslík. Kyslík oxiduje páry wolframu za vzniku oxidů, které sedimentují na chladnějších stěnách. Ty jsou následně redukovány vodíkem zpět na elementární wolfram a vodu, která se znovu zapojuje do cyklu snižujícího životnost vlákna. Irving Langmuir získal Nobelovu cenu v roce 1932 za výzkum a popis povrchové chemie, jehož součástí byla i známá rovnice adsorpční izotermy popisující vliv tlaku na sorpci plynů na povrch pevných látek.
4. Atomy plynu narážející do vlákna odnáší tepelnou energii a tím vlákno ochlazují. K vyhřátí vlákna na pracovní teplotu je tedy potřeba vynaložit více energie, což se projeví nižší efektivností a tedy vyšší spotřebou žárovky. Průměrná rychlost atomů v plynu klesá s druhou odmocninou jejich hmotnosti. Čím těžší atomy plyn obsahuje, tím méně je vlákno ochlazováno. Nejvhodnější náplní je tedy xenon, naopak použití helia je vzhledem k jeho vysoké tepelné vodivosti zcela nevhodné. Vzhledem k velmi vysokým cenám kryptonu a xenonu je však v obyčejných žárovkách používán výrazně levnější argon.
5. Halogeny reagují s wolframem usazeným na stěnách rozehřáté žárovky za vzniku tekavých halogenidů wolframu. Ty jsou při výrazně vyšších teplotách na povrchu vlákna opět rozkládány na elementární wolfram a příslušné halogeny. Tento cyklus zamezuje černání stěn žárovky a úbytku hmotnosti vlákna a zároveň umožňuje mírně zvýšit provozní teplotu, díky čemuž pracuje žárovka efektivněji a vyzařované světlo je bližší dennímu.

6. Teplota na povrchu Slunce je přibližně 5800 K. Teplota vlákna žárovky je přibližně 3300 K. Vyšší teploty vlákna nelze dosáhnout vzhledem k blízké teplotě tání wolframu (3695 K). Při vyšších teplotách již dochází k příliš rychlému opotřebení vlákna sublimací. V extrémním případě pak i k jeho roztavení.
7. Při hledání vtipů o žárovkách se velmi projevilo Googlování. Vůbec nejčastějším napsaným vtipem byl: Víte, jak vyměňuje žárovku rozmazlená dcerka zbohatlíků? „Tatí, potřebuju nový byt!“ Témata ostatních byla ale velmi pestrá. Od lechtivých: „Víte, jaký je rozdíl mezi penisem a žárovkou? Žádný. Obojí se dá nahradit svíčkou.“, přes antifeministické: „Kolik feministek je potřeba na výměnu žárovky? Jedna! A není na tom nic vtipnýho!“, zenové: „Kolik zenových učitelů je potřeba na výměnu žárovky? Dva. Jeden, aby žárovku vyměnil a jeden, aby ji nevyměnil.“, až po psychologické: „Kolik psychologů je potřeba k výměně žárovky? Jen jeden. Ale žárovka se musí chtít nechat vyměnit.“ Děkuji všem zúčastněným. Velmi mi vaše vtipy zpříjemnily čas strávený opravováním a snad pobaví i vás.

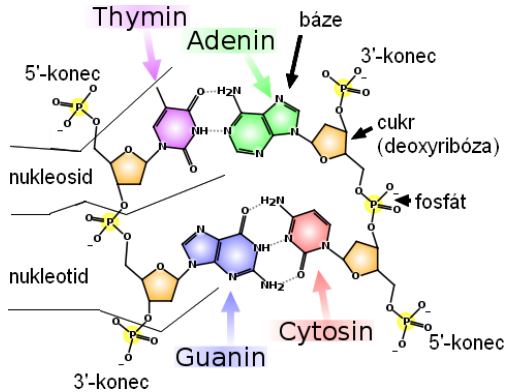
Otázka 1 – 1 bod, otázka 2 – 1 bod, otázka 3 – 1,5 bodu, otázka 4 – 3 body, otázka 5 – 1,5 bodu, otázka 6 – 1,5 bodu a otázka 7 – 0,5 bodu. Celkem 10 bodů.

Úloha č. 4: Jak se DNA stala počítačem

12 bodů

Autor: Karel Berka

1. Správná cesta je Opava → Zábřeh → Olomouc → Brno → Praha → České Budějovice → Plzeň.
2. Struktura DNA vypadá například takto:



3. Báze, případně nukleotidy či nukleosidy, které báze také obsahují.
4. Křemík tvoří z 10 bitů celkem 2^{10} možných sekvencí, přičemž základ mocniny je počet možností na jedné pozici a exponent je počet možných opakování – délka sekvence. Pro DNA je možných $4^{10} = (2^2)^{10} = 2^{20}$ sekvencí, to odpovídá 20 bitům.
5. Pro křemík převedeme jednotky:

$$\text{Info}^{\text{Si}} = 1 \text{ Tbit inch}^{-2} = 0,155 \cdot 10^{12} \text{ bit cm}^{-2} = 0,155 \text{ Tbit cm}^{-2}$$

Nejdříve musíme spočítat, kolik řad DNA dvoušroubovic se vejde na 1 cm:

$$N = a/d = 1 \cdot 10^{-2} / 2,5 \cdot 10^{-9} = 4 \cdot 10^6 \text{ sekvencí na cm}$$

Pak také musíme spočítat, kolik párů bazí budou mít řetězce DNA dlouhé 1 cm:

$$bp = a/h = 1 \cdot 10^{-2} / 0,33 \cdot 10^{-9} = 3 \cdot 10^7 \text{ bp na cm}$$

Celkový počet párů bazí v sekvenci je pak součinem těchto hodnot:

$$bp_{\text{celk}} = N \cdot bp = 4 \cdot 10^6 \cdot 3 \cdot 10^7 = 1,2 \cdot 10^{14} \text{ bp}$$

Z předchozího příkladu víme, že počet bitů pro DNA je dvojnásobkem délky sekvence:

$$\text{Info}^{\text{DNA}} = bp_{\text{celk}} \cdot 2 = 2,4 \cdot 10^{14} \text{ bit cm}^{-2} = 240 \text{ Tbit cm}^{-2}$$

Poznámka: Problém takové paměti by byl v její úpravě a čtení, neboť čtecí rychlost DNA polymerázy je v bakteriích jen kolem 1000 bp/s, ale zato s chybou průměrně každých 109 bp.

6. Druhé vlákno slouží jako kontrola sekvence prvního vlákna a také ho i chrání.
7. Správné sekvence pro primery jsou LA: CAGGCT na kódujícím vláknu a (k)NY: CGGCAT na komplementárním vláknu.
8. Jde o multiplikaci dvojice vláken počtem cyklů PCR, tedy $2^{\text{počet cyklů}}$. Vznikne tedy 2^{10} (1024) DNA dvoušroubovic.
9. Velikost očekávané sekvence je dána počtem měst a délkou sekvence jednotlivých měst – tedy $5 \cdot 6 = 30$ bp. Správně dlouhá sekvence tedy bude na gelu vidět poblíž linie markeru odpovídající 25 párům bazí.
10. Výstup měl obsahovat toto (svislá čára značí polovinu sekvence, znak „2“ pak směr cesty):

```

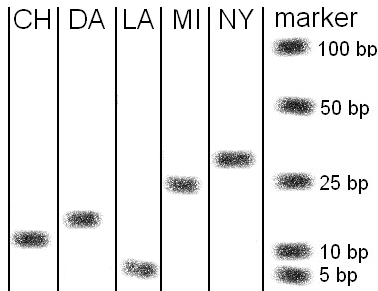
LosAngeles Chicago Dallas Miami NewYork
5'-CAG|GCT CGA|GCA TTT|AGA CTA|CGG ATG|CCG-3'
3'-GTC CGA|GCT CGT|AAA TCT|GAT GCC|TAC GGC-5'
      LA2CH  CH2DA  DA2MI  MI2NY
  
```

Nevyužité spojky:

```

LA2DA 5'-AAAAGC      CH2NY 5'-CATTGC
DA2NY 5'-CATTCT      MI2DA 5'-AAACCG
  
```

11. Gel by vypadal asi takhle:



Řešíme nerovnost $4^x \geq$ počet unikátních sekvencí, kde x je minimální délka sekvence. Jestliže bereme v potaz každou polovinu města, je zapotřebí celkem 300 unikátních sekvencí. Pro jejich zakódování je zapotřebí sekvence alespoň 5 bp dlouhá: $4^5 = 1024 > 300 > 4^4 = 256$.

Takže celé město bude pak dlouhé 10 bp.

Dále musíme uvažovat opravy proti chybám – tedy zavedení dvakrát delších polovin měst – a vyjde nám, že minimální délka sekvence města je tedy 20 bp.

$$bp = 2 \cdot 2 \cdot 5 = 20 \text{ bp}$$

13. Nejprve si spočítáme molární hmotnost průměrné dsDNA sekvence tvořené 150 městy o 20 bp:

$$M_{\text{dsDNA}} = 2 \cdot 150 \cdot 20 \cdot 6200/20 = 2,48 \cdot 10^6 \text{ Da (g/mol)},$$

kde 2 odpovídá tomu, že máme dsDNA a ne ssDNA a $6200/20$ je molární hmotnost průměrného nukleotidu vypočítaná z $M(20 \text{ b ssDNA})$. Tuto molární hmotnost pak vynásobíme počtem molů sekvencí, které se vygenerovaly:

$$N_{\text{dsDNA}} = 2150 = 1,43 \cdot 10^{45} \text{ sekvencí}$$

$$n_{\text{dsDNA}} = N/N_A = 1,43 \cdot 10^{45} / 6,022 \cdot 10^{23} = 2,37 \cdot 10^{21} \text{ mol}$$

$$m_{\text{dsDNA}} = M \cdot n = 2,37 \cdot 10^{21} \cdot 2,48 \cdot 10^6 = 5,88 \cdot 10^{27} \text{ g} = 5,88 \cdot 10^{24} \text{ kg},$$

což zhruba odpovídá hmotnosti zeměkoule ($m_{\text{Země}} = 5,9742 \cdot 10^{24} \text{ kg}$).

Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 2 body, otázka 3 – 0,5 bodu, otázka 4 – 1 bod, otázka 5 – 1 bod, otázka 6 – 0,5 bodu, otázka 7 – 1 bod, otázka 8 – 0,5 bodu, otázka 9 – 0,5 bodu, otázka 10 – 1,5 bodu, otázka 11 – 1 bod, otázka 12 – 1 bod a otázka 13 – 1 bod. Celkem 12 bodů.

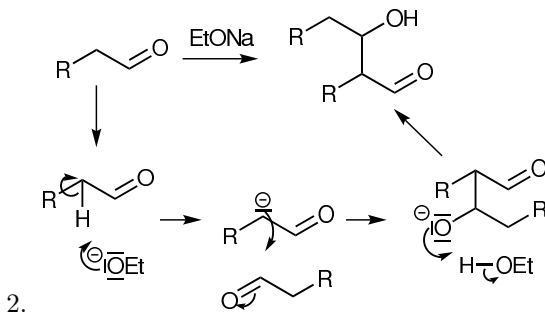
Literatura

1. L. Adleman: Molecular computation of solutions to combinatorial problems. Science, 266:1021-1024. (Nov. 11). 1994
2. Martyn Amos, Na úsvitu živých strojů, Praha, 2008, překlad Jiří Kysilka, ISBN: 978-80-204-1674-2

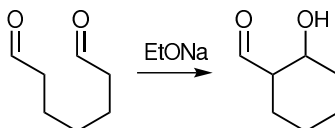
Úloha č. 5: Aldehyd a alkohol**8 bodů**

Autor: Michal Řezanka

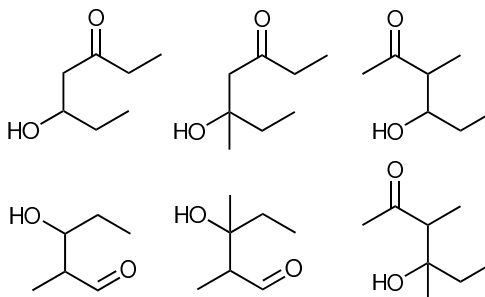
1. Rozdíl mezi aldolizací a aldolovou kondenzací je ten, že při aldolizaci je produktem aldol, kdežto při aldolové kondenzaci dochází i k následné eliminaci vody a vzniká α,β -nenasycený aldehyd či keton.



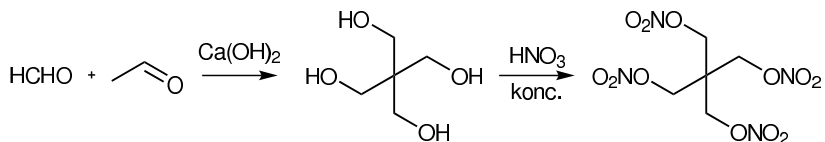
3. Aldolizaci můžeme provést i na jedné molekule, pokud obsahuje dvě vhodně vzdálené karbonylové funkční skupiny a alespoň jeden volný α -vodík. Jedná se pak o cyklickou aldolizaci.



4. Teoreticky je možných 6 produktů.



5. Zřízené aldolizace se využívá při výrobě pentaerythritol-tetranitrátu.



6. Claisenova kondenzace, Dieckmannova cyklizace.

7. Při glukoneogenezi – tedy v jednom z kroků biosyntézy glukosy. Konkrétně se jedná o reakci glyceraldehyd-3-fosfátu a dihydroxyaceton-fosfátu na fruktosa-1,6-bisfosfát, tuto reakci katalyzuje enzym aldoláza.

Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 1 bod, otázka 3 – 1 bod, otázka 4 – 3 body, otázka 5 – 1,5 bodu, otázka 6 – 0,5 bodu a otázka 7 – 0,5 bodu. Celkem 8 bodů.

Seriál – Živé organismy pohledem fyzikální chemie

Autoři: Karel Berka a Richard Chudoba

Proteiny – stroje života

Čím by lidská civilizace byla bez nástrojů a strojů? Jen těžko si lze představit, jak bychom žnuli obilí na chléb, kdybychom si neuměli vypomoci tu srpem, tu kosou, nebo třeba kombajnem řízeným na dálku s pomocí družicové navigace... Ehm, nechal jsem se unést, nicméně bez svých strojů by si neuměla pomoci ani buňka.

V tomto dílu seriálu se podíváme na skutečné stroje života, které udržují naše buňky v chodu – na proteiny (bílkoviny). Proteiny v buňce i mimo ni mají neskutečné množství funkcí od enzymů katalyzujících své reakce, přes účast na čtení genetické informace a signálních drahách, díky kterým je buňka schopna reagovat na své okolí. Mohou tvořit vlákna, jimiž si buňka zjednodušuje přepravu materiálu. Buňka také může vysílat proteiny do svého okolí, jakožto signální molekuly nebo toxiny.

Abychom proteinům mohli porozumět, zaměříme se nejdříve na jejich složení, pak se podíváme, jak takový protein vzniká a posléze se podrobněji podíváme na jejich stabilitu a funkci.

Složení proteinů

Proteiny jsou velké molekuly složené z řetězce aminokyselin. Ty jsou spolu spojeny v jednoznačném pořadí pomocí peptidických vazeb a vytvářejí tak hlavní řetězec proteinu. Pro pořadí aminokyselin se používá název primární struktura. Buňka běžně používá 20 typů aminokyselin kódovaných genetickým kódem, ale v ojedinělých případech umí použít i zvláštní aminokyseliny (selenocystein nebo pyrrolysin). Protože se ale tvorby peptidické vazby neúčastní všechny atomy z aminokyseliny, visí z hlavního řetězce zbytky jednotlivých aminokyselin. O těchto zbytcích mluvíme jako o vedlejších řetězcích.

Peptidická vazba je planární a konjugovaná. Tato planarita vede k tomu, že se hlavní řetězec nemůže volně protáčet, ale dává přednost určitým uspořádáním. Tato uspořádání se nazývají sekundární struktury a jsou to typicky α -šroubovice a β -skládaný list a objevili je v 50. letech Pauling, Corey a Branson⁶. Dodnes se podle obsahu sekundárních struktur proteiny třídí.

⁶Na Coreyho s Bransonem se často zapomíná. Mimochodem, Pauling s Coreym zavedli také prostorové kalotové modely s barevnými kuličkami místo atomů spojenými tyčinkami místo vazeb. Od těch dob je kyslík v těchto modelech vždy červený, vodík bílý, uhlík černý a dusík modrý.

Vytvořený polypeptidický řetězec s jednotlivými prvky sekundární struktury se musí složit do výsledného tvaru – terciární struktury. Tato výsledná struktura je pak odpovědná za funkci, kterou protein má. Nositel Nobelovy ceny za chemii z roku 1972 Anfinsen dokázal na enzymu ribonukleáze, že ke složení proteinu do funkčního tvaru stačí jen pořadí aminokyselin v sekvenci, tedy primární struktura.

Anfinsen⁷ se svou skupinou to prokázali tak, že tento enzym vyrobili v buňce a posléze ho oddělili a vyzkoušeli, zda je aktivní. Byl, ale do funkčního stavu ho mohla upravit buňka. Aby zjistili, zda se bude ribonukleáza skládat i mimo buňku, promyli její roztok merkaptoethanolem, o němž věděli, že funguje jako denaturující a redukující činidlo a opět vyzkoušeli, zda je enzym aktivní. Denaturovaný enzym ale aktivní nebyl a dle spektroskopických měření byl jen náhodnou směsicí polypeptidických vláken. Když ale pomalu vyměnili merkaptoethanol za vodný roztok a pomalu enzym oxidovali kyslíkem, zjistili, že se aktivita enzymu vrátila. Protože ale tou dobou už měli k dispozici pouze samotné polypeptidické vlákno, došlo jim, že pouze v něm je ukryt návod, jak se má enzym složit.

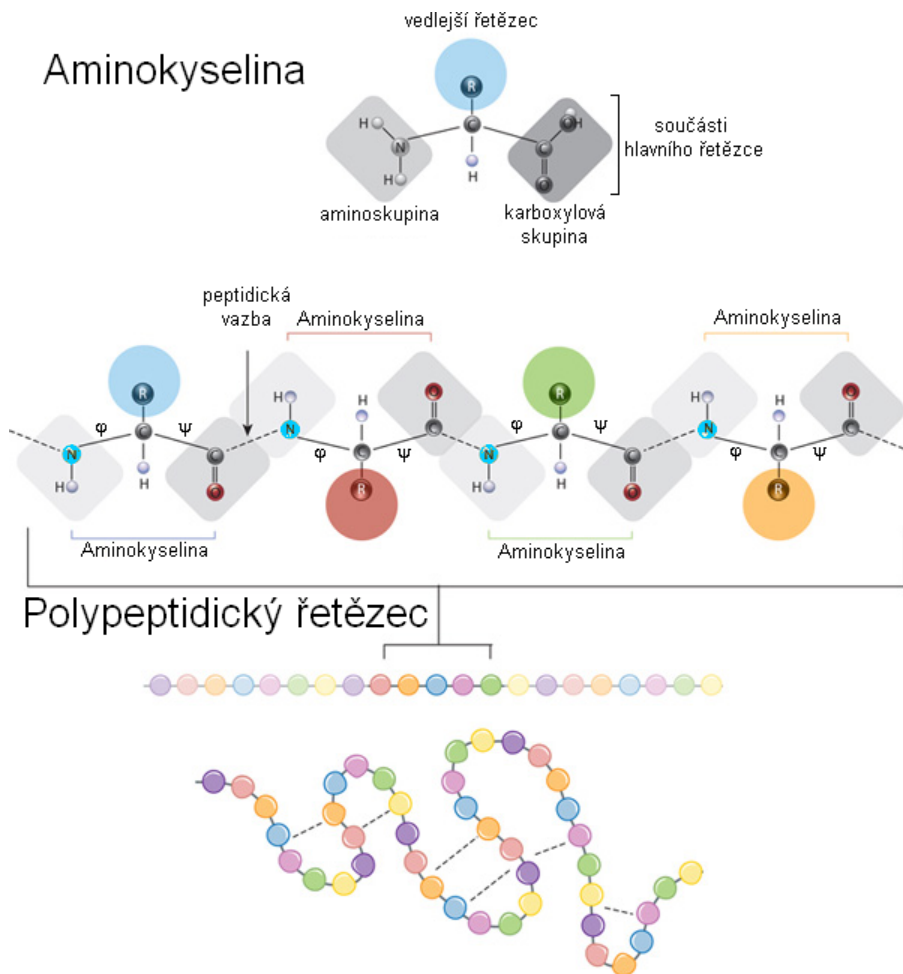
Jak tedy proteiny vznikají?

Vznik nového proteinu

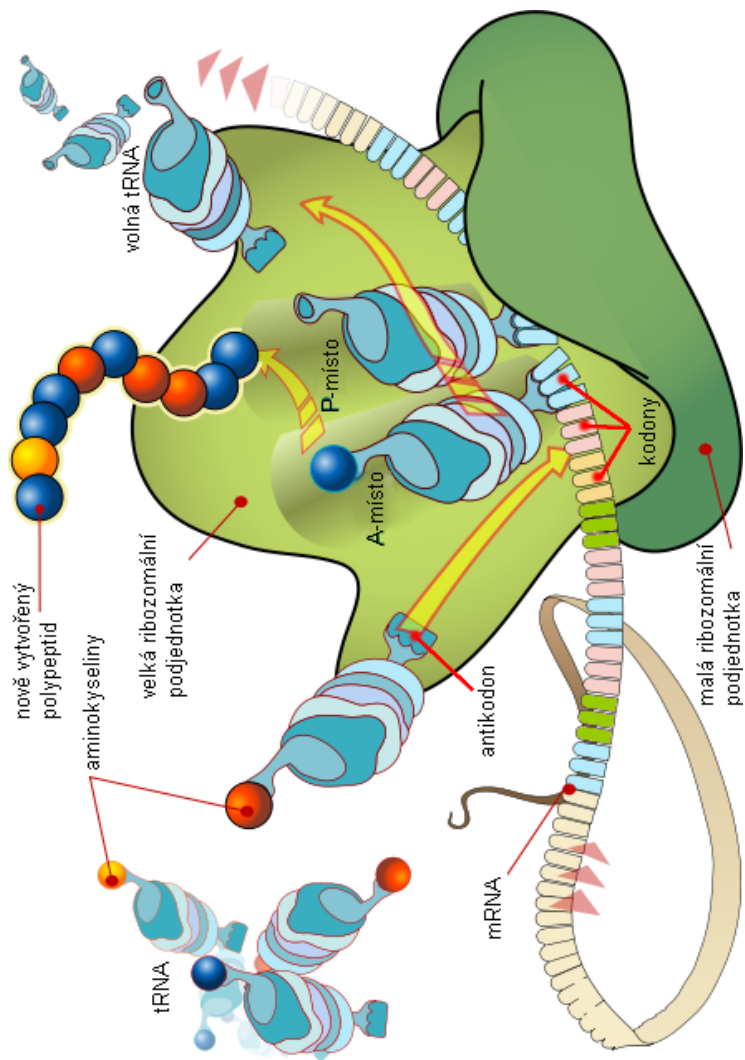
Proteiny vznikají na základě genetického kódu. V jádře buňky se procesem transkripce nasyntetizuje mRNA podle tzv. kódujícího vlákna DNA. Tato mRNA se pak musí dostat z jádra ven do cytoplazmy, kde podstoupí proces translace. Už na cestě je enzymy buňky upravována a sestřihána (tzv. splicing) do finální formy. Translace začíná tím, že se na upravenou mRNA nesoucí genetickou informaci uchytlí tzv. iniciační faktory. Iniciační faktory jsou proteiny, jejichž úkolem je připravit místo pro ribozom, což je molekulární stroj, který je schopen číst informaci uloženou v mRNA a vytvářet podle ní protein (viz obrázek 3). Je to složitý komplex složený převážně z rRNA a minoritně z proteinů a v současné době je to největší molekulární stroj, jehož strukturu jsme do dnešního dne byli schopni stanovit s atomární přesností.

Ve chvíli, kdy se ribozom sestaví, je schopen přijmout tRNA s navázanou aminokyselinou. tRNA má na svém vlákně trojici nukleotidů (antikodon), které se naváží na trojici nukleotidů na mRNA (kodon). Takže například na AUU na mRNA se naváže tRNA s antikodonem GAA. Ve struktuře ribozomu rozpoznáváme několik míst, kam se tRNA postupně vážou – aminokyselinové

⁷C. B. Anfinsen, E. Haber, M. Sela, F. H. White, Jr. – The kinetics of formation of native ribonuclease during oxidation of the reduced polypeptide chain, PNAS 1961, 47(9), 1309–1314



Obrázek 1: Složení polypeptidického řetězce. Protein se skládá z jednotlivých aminokyselin pospojovaných peptidickými vazbami do jednoho polypeptidického řetězce. Řetězec proteinu je uspořádaný od N-konce tvořené aminovou skupinou až k C-konci tvořené karboxylovou kyselinou. Povšimněte si označení úhlů ϕ a ψ , které definují sekundární strukturu dotyčné aminokyseliny. Přizpůsobeno z Wikimedia Commons.



Obrázek 2: Schéma práce ribozomu. Ribozom sestavuje nový protein podle vzoru ukrytého v mRNA s pomocí přicházejících tRNA s navázanými aminokyselinami. Mezi jednotlivými tRNA rozhoduje na základě komplementarity mezi trojicí nukleotidů v kodonu na mRNA proti trojici nukleotidů v antikodonu na tRNA. Přizpůsobeno z Wikimedia Commons.

(A-místo), peptidylové (P-místo) a koncové (tzv. E-místo). V aminokyselino-
vém místě se vážou postupně přicházející nové tRNA s navázanými amino-
kyselinami. V peptidylovém místě se váže vznikající peptid držený na tRNA,
která přinesla poslední aminokyselinu. A přes koncové místo odcházejí uvolně-
né tRNA pryč.

Prodlužování peptidu probíhá v malých cyklech (obrázek 3):

- uchycení správné tRNA v A-místě ribozomu,
- otestování správnosti spojení kodonu a antikodonu,
- tvorba peptidické vazby,
- posun na další trojici na mRNA

a zopakování cyklu s další tRNA.

Ribozomu při práci pomáhají další proteiny, kterým se říká elongační fak-
tory. Ty jednak kontrolují, aby se do ribozomu nedostala tRNA bez navázané
aminokyseliny a jednak posunují ribozom po mRNA.

Kontrola správnosti přepisu kódu probíhá vlastně nadvakrát – poprvé ve
chvíli, kdy tRNA s aminokyselinou kontrolovaná elogačním faktorem vstoupí
do ribozomu, a podruhé ve chvíli, kdy se elogační faktor uvolní. Ribozom
kontroluje, zda jsou správné především první dvě písmena genetického kódu.

Poslední třetí písmeno je možná i proto značně redundantní a o správné
aminokyselině nejvíc rozhoduje první dvojice nukleotidů.

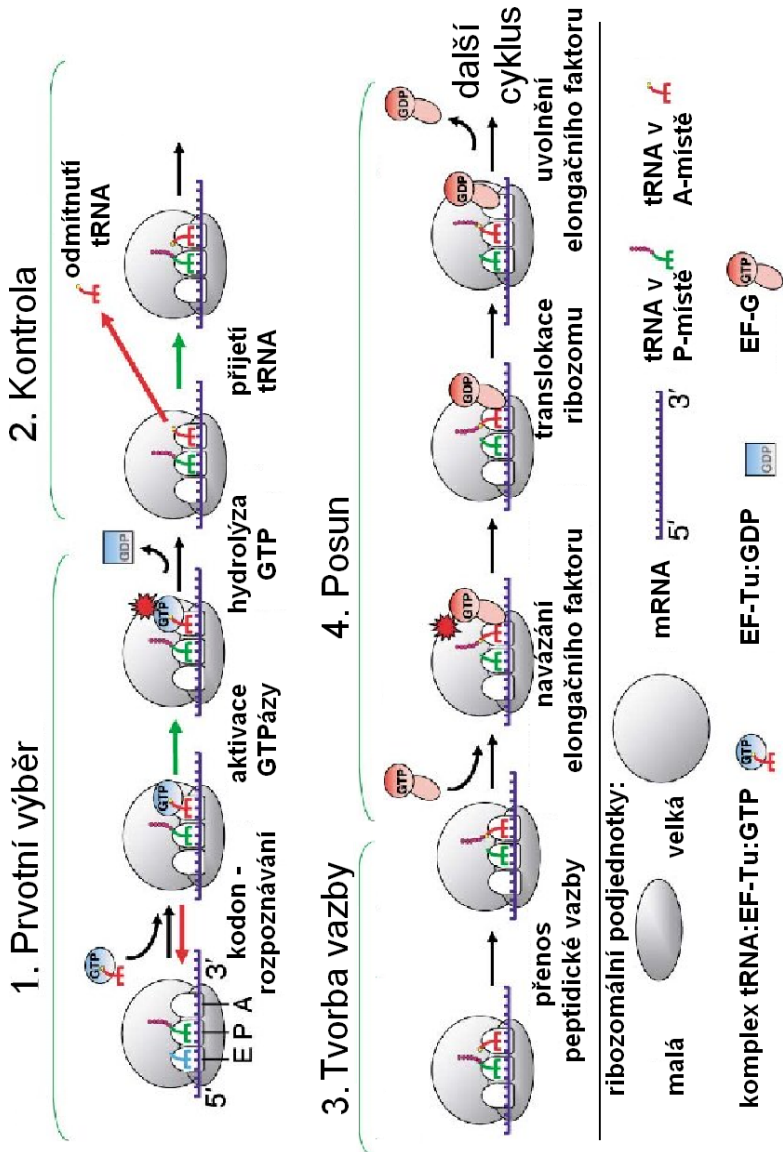
Tvorba peptidické vazby má volnou reakční energii $\Delta_r G^\circ = +17 \text{ kJ mol}^{-1}$,
ale protože biosyntéza proteinu spočívá v několika krocích (navázání amino-
kyseliny na tRNA, připojení tRNA v ribozomu a posun ribozomu na mRNA
o další trojici nukleotidů, je celkově pro tvorbu jedné peptidické vazby potřeba
ekvivalent tří molekul ATP. Protože průměrně velký protein má zhruba 150
peptidických vazeb, na jeho tvorbu se tedy spotřebuje ekvivalent cca 450 mole-
kul ATP, což pak odpovídá zhruba 12 mol glukózy⁸ na tvorbu 1 mol proteinu.

Translace je poměrně pomalý proces, u nějž se uvádí, že protein v prokaryo-
tech se syntetizuje rychlostí jen 18 aminokyselin za sekundu. Proto se proteiny
v buňce vyrábějí jako na běžícím pásu (viz obrázek 4).

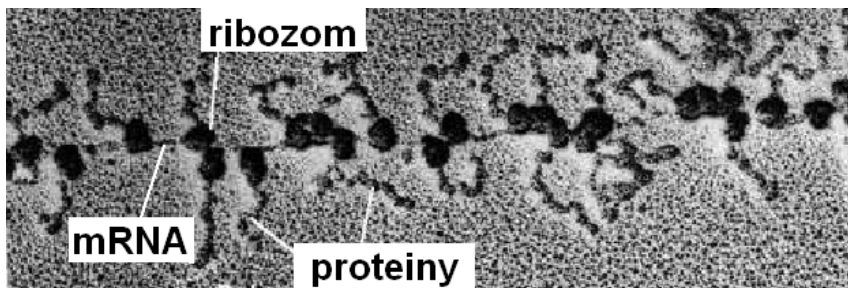
Tím ale trable proteinu na cestě za svým funkčním tvarem nekončí. Poly-
peptid, který se právě vytvořil jako víceméně lineární řetízek, se musí složit
do výsledného tvaru, jak už jsme zmínili u Anfinsena. Tomuto procesu se říká
protein folding⁹. Z termodynamiky vyplývá, že pokud se má samovolně sklá-
dat do nějakého jednoho tvaru, pak tento tvar musí odpovídat nejnižší volné
(Gibbsově) energii. Ale jak se do tohoto stavu dostat?

⁸Z minula si můžeme připomenout, že ATP může být použito jako palivo pro endergonické
reakce s maximální $\Delta_r G^\circ = +31 \text{ kJ mol}^{-1}$.

⁹Skládání proteinů si můžete sami vyzkoušet v online hře Fold It! (<http://fold.it>) Tuto
hru vytvořili vědci z University of Washington ve spolupráci s firmou Microsoft, aby vyzkou-
šeli, zda budou lidé ve skládání proteinů úspěšnější než současné algoritmy. Budete lepší?



Obrázek 3: Schéma jednoho elongačního cyklu translace v ribozomu. EF značí elongační faktor, červená šipka označuje odmítnutí špatné tRNA a zelená šipka přijetí tRNA.



Obrázek 4: Elektronový mikrogram tvorby proteinů na jednom vlákně mRNA. Ribozomy se po vlákně posunují a vytvářejí tak mnoho kopií proteinu najednou.

Levinthal v roce 1969 poukázal na to, že polypeptidický řetězec má příliš mnoho stupňů volnosti, mezi kterými si musí vybrat tu správnou strukturu. Ukázal, že musí existovat pravidla pro skládání proteinů, protože pokud by jednotlivé stupně protein procházel postupně, tak by mu to trvalo složení déle, než jaká je doba existence vesmíru.

Pokud například budeme mít protein složený ze 100 aminokyselin a zjednodušíme si situaci tím, že budeme předpokládat, že nám stačí pro každou aminokyselinu znát její sekundární strukturu, tedy zda každá z nich se může vyskytovat v α -šroubovici, β -skládaném listu, nebo bude v tzv. neuspořádaném stavu, je celkový počet možností dán opakovaním těchto tří možností všemi aminokyselinami – tedy 3^{100} . I pokud bychom předpokládali, že protein projde jednou možností jen jednou a bude možností střídat co 1 ps, bude celková doba potřebná k náhodnému průzkumu poloviny těchto možností:

$$3^{100} \cdot 10^{-12} \cdot 1/2 = 2,6 \cdot 10^{35} \text{ s} = 8,2 \cdot 10^{27} \text{ let}$$

Protein se ale složí dřív – malé proteiny se do funkčního tvaru složí zhruba za μs . Jak je to možné? Ve skutečnosti se totiž protein neskládá náhodně, ale postupně se uspořádává – nejdřív se složí pevnější kousky (sekundární struktura) a poté do sebe jednotlivé kousky svými vedlejšími řetězci zapadnou jako kousky zipu k sobě. A tak se vytvořený protein konečně může ujmout své funkce.

Funkce proteinů

Hlavní výhodou proteinů je jejich schopnost pevně a selektivně se vázat na jiné molekuly. Každý protein má ve své struktuře jedno nebo více vazebných

míst, do něhož je schopen chytit malou molekulu, nebo další protein. Vlastnosti vazebného místa do značné míry závisejí na aminokyselinách, které ho tvoří, jejich uspořádání a orientaci. Tyto vlastnosti se pak projevují při všech funkcích, které proteiny mohou mít.

Podle funkce můžeme proteiny zhruba rozdělit do čtyř oblastí: transportní proteiny, proteiny buněčné signalizace, strukturální proteiny a enzymy.

Transportní proteiny

Transportní proteiny navážou látku do svého vazebného místa a přenesou ji někam, kde ji zase uvolní. Ve chvílích, kdy je v okolí velká koncentrace látky, protein přednostně látku váže, ale ve chvíli, kdy se koncentrace této látky v okolí klesne, látka se z proteinu uvolní. Tento proces popisuje rovnovážná konstanta tvorby komplexu K :

$$K = \frac{[PL]}{[P][L]}$$

kde hranaté závorky značí rovnovážné koncentrace komplexu proteinu s látkou, volného proteinu a volného ligandu. Čím vyšší je tato rovnovážná koncentrace, tím víc látky protein navazuje do komplexu.

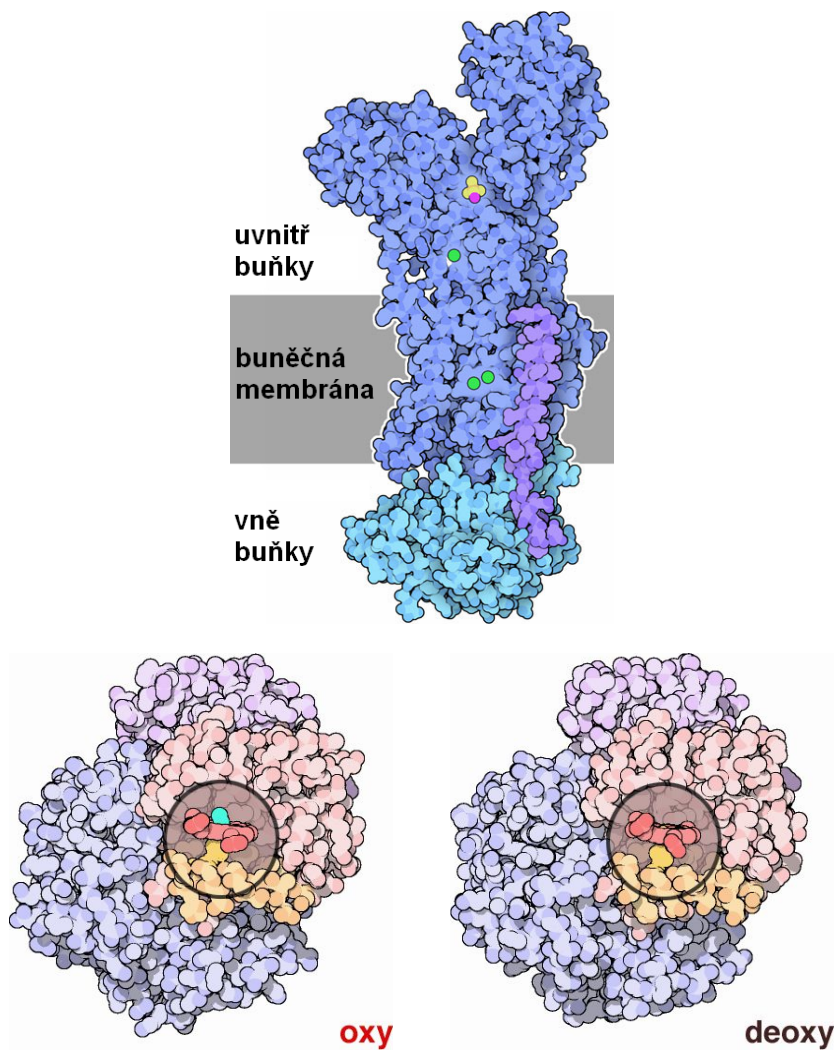
Klasickým příkladem transportního proteinu je hemoglobin¹⁰ v červených krvinkách, což je protein, který přenáší kyslík a oxid uhličitý (viz obrázek 5). Hemoglobin přenáší kyslík z plic, kde je kyslíku nadbytek a snadno se tedy do hemoglobinu váže. V tkáni je kyslík spotřebováván a je ho tam tedy málo a z hemoglobinu se uvolňuje. Naproti tomu oxid uhličitý je v nadbytku v tkáni a v plicích je ho méně, takže se hemoglobinu chytí v tkáni a uvolní se v plicích. Podobné proteiny má člověk například na přenos železa (transferin), mastných kyselin (sérový albumin) a třeba i sexuálních hormonů (SHBG globulin).

Další skupinu transportních proteinů tvoří membránové transportní proteiny, které pomáhají přenášet malé molekuly a ionty přes buněčné membrány. Tyto proteiny mohou působit buď aktivním transportem za použití nějakého zdroje energie, nebo usnadněním difúze.

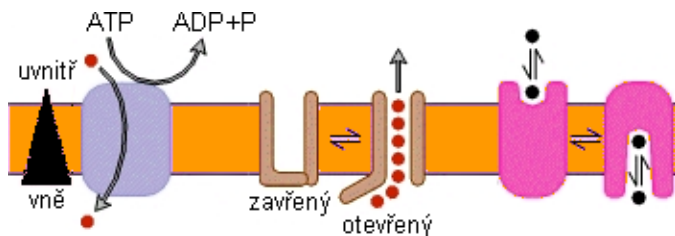
Proteiny buněčné signalizace

Proteiny buněčné signalizace se účastní přenosu signálu do/z buňky a také upravují chod buňky. Většinou signál přijmou tak, že navážou do svého vazebného místa látku. Tím, že tuto látku navážou, změní svou strukturu a toho

¹⁰Pěkné video se znázorněním hemoglobinu lze nalézt na wikipedii <http://en.wikipedia.org/wiki/Haemoglobin>



Obrázek 5: Ukázky transportních proteinů. Nahoře sodno-draselná pumpa, která pumpuje sodné a draselné ionty proti koncentračnímu spádu. Tento protein na to spotřebovává až 1/3 veškeré ATP vyprodukované v buňce. Dole hemoglobin – na železnatém iontu uchyceném v porfyrinovém kruhu přenáší kyslík.



Obrázek 6: Způsoby transportu přes membránu. Zleva pumpa na ATP (100–103 iontů/s), iontový kanál (107–108 iontů/s), transportér (102–104 molekul/s). Trojúhelník ukazuje koncentrační spád

si všimnou další proteiny a ty přenesou signál být v jiné podobě dál. Efektem tohoto přenášení signálu je potom to, že jednoho změněného proteinu si všimne proteinů víc, takže se signál zesílí. Pokud se zapojí celá kaskáda, jako například ta, která je na obrázku 7, je zesílení signálu enormní a buňka může reagovat i na ty nejmenší podněty – například na jeden foton, jako v případě očních tyčinek s rhodopsinem. Tyto receptorové proteiny se nacházejí na povrchu buňky. Jsou častým cílem léčiv, neboť mnohá léčiva mají za úkol ovlivnit chování buňky.

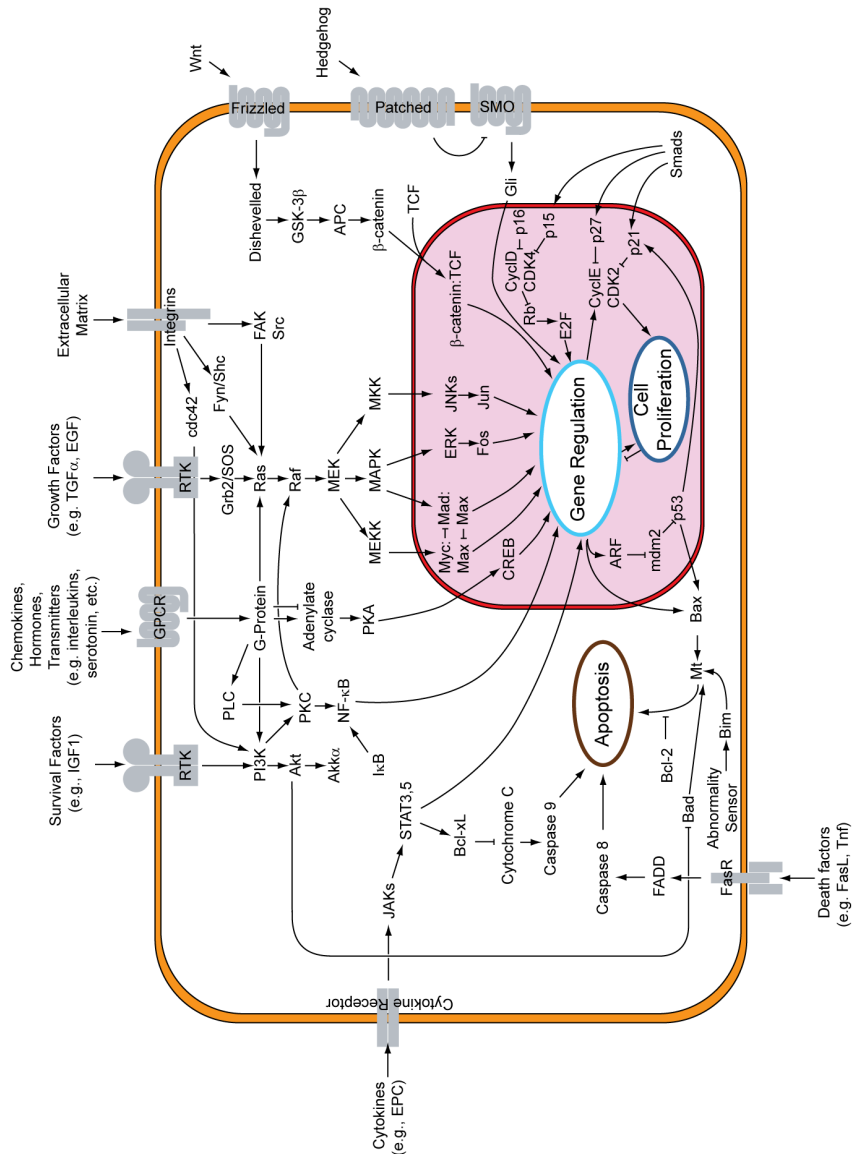
Strukturní proteiny

Strukturní proteiny většinou slouží mechanickým funkcím v buňce – přinášejí jí jednak pevnost a jednak napomáhají buňce při pohybu. Většinou tyto proteiny tvoří organizované supramolekulární struktury skládané z jednotlivých proteinových jednotek. Vytvářejí se tak například vlákna nebo ochranné obálky virů. Jednotlivé proteiny se k sobě naváží přes svá vazebná místa, což přináší do procesu skládání organizovanost. Tomuto procesu se říká *self-assembly*.

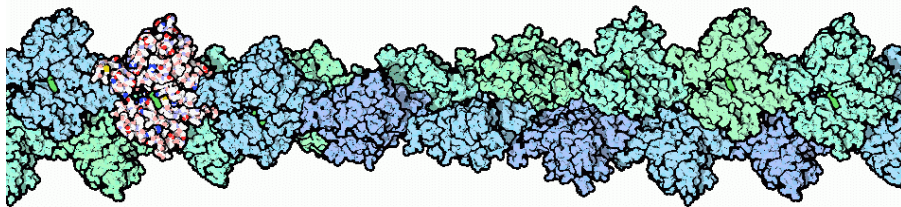
Příkladem může být například protein aktin, jehož jednotlivé molekuly se skládají do dlouhých vláken, které tvoří buněčný cytoskelet.

Enzymy

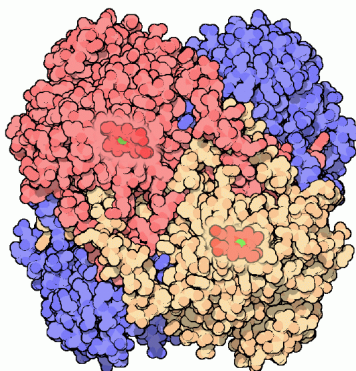
Enzymy jsou proteiny, které katalyzují chemické reakce. Je to asi největší skupina proteinů a buňka je používá na většinu reakcí, které potřebuje ke svému fungování. Jejich vazebné místo díky své specifitě naváže jen některé substráty. Jednotlivé funkční skupiny na proteinu mohou reakci pomáhat a reakce pak proběhne jiným mechanismem než nekatalyzovaně v roztoku. Produkt



Obrázek 7: Ukázka komplikovanosti několika hlavních signálních drah v buňce. Jednotlivé zkratky jsou zkratkami jednotlivých proteinů. Zdroj Wikimedia Commons.



Obrázek 8: Aktin



Obrázek 9: Kataláza (EC 1.11.1.6)

reakce se pak většinou vytváří rychleji, s většími výtěžky a většinou definovaněji, než jak by to udělala běžná organická reakce – klasickým případem jsou například stereoselektivní reakce, které jsou u proteinů běžné a v organické chemii naopak vzácné.

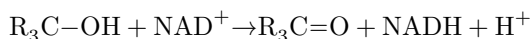
Enzymy se třídí podle tzv. EC čísla. Toto číslo je čtyřmístné a hierarchicky určuje jakou reakci enzym katalyzuje. Hlavní třídy enzymů jsou uvedeny v tabulce 1. Například EC 1.1.1.1 odpovídá:

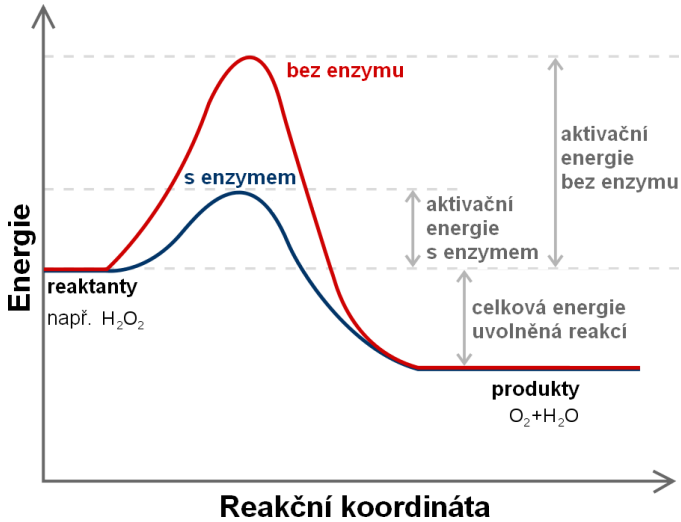
EC 1 jde o oxidoreduktázu, tj. přenáší vodík, kyslík nebo elektron z jedné látky na druhou

EC 1.1 působí na CH-OH skupinu na substrátu

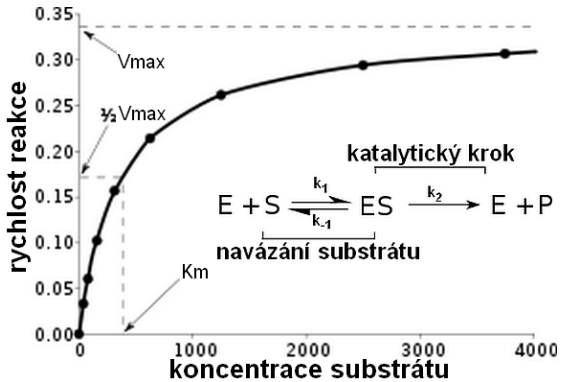
EC 1.1.1 NAD^+ nebo NADP^+ působí jako akceptor

EC 1.1.1.1 alkohol dehydrogenáza, katalyzující reakci





Obrázek 10: Změna reakce rozpadu peroxidu vodíku $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ bez přítomnosti katalýzy a v její přítomnosti. Enzym změnil provedení reakce, ale nezměnil termodynamiku (celkovou energii uvolněnou reakcí).



Obrázek 11: Reakční schéma katalyzované reakce a klasická křivka rychlosti enzymatické reakce, která se řídí rovnicí Michaelise-Mentenové s nasyceností při vysoké koncentraci substrátu.

Enzymy umí reakce velice zrychlit. Například nejúčinnějším enzymem je orotidin-5'-fosfát dekarboxyláza (EC 4.1.1.23), která zrychluje reakci odštěpení karboxylové skupiny z orotidinfosfátu až o $7,1 \cdot 10^{16}$ ($k_{\text{kat}}/k_{\text{pův}}$). Nejrychlejší enzym karbonátdehydratáza (EC 4.2.1.1) zase katalyzuje dehydrataci kyseliny uhličitě na oxid uhličitý a vodu tak rychle, že jedna molekula enzymu je schopna katalyzovat přeměnu až 25 milionů molekul za sekundu.¹¹

Další vlastností enzymů je jejich specifita. Například cytochromy P450 jsou enzymy, které oxidují různé cizorodé látky, které se nám dostanou do organismu (například léčiva) a tím nám umožňují se těchto látek zbavit. Protože ale každá látka, která se nám dostane do organismu, je různě velká, tak máme v těle až 60 různých druhů cytochromů, které se specializují na různé typy těchto látek.

Ještě se zastavme u toho, jak enzymy zrychlují reakce. Pokud máme reakci, kdy se substrát mění na produkt, pak enzym do tohoto procesu vstoupí tím, že nejprve naváže substrát, což se nemusí povést hned. Následně pak katalyzuje přeměnu navázaného substrátu na produkt.

Takto katalyzovatelné reakce se mohou snadno saturovat, ve chvíli, kdy obsadí všechna katalytická místa na enzymech. Nejčastěji rychlost enzymatické chemické reakce závisí na koncentraci substrátu podle rovnice Michaelise-Mentenové:

$$v_0 = \frac{v_{\text{max}}[S]}{K_M + [S]}$$

kde v_{max} je maximální rychlost reakce a K_M je Michaelisova konstanta $v_{\text{max}} = k_2[E]$, tj. předpokládáme, že pracují všechny proteiny na plný výkon. $K_M = k_2 + k_{-1}/k_1$, tedy jde o to, jak moc se enzym snaží zbavit substrátu, či produktu.

Když je substrátu málo, je rychlost reakce na koncentraci substrátu lineárně závislá, ale ve chvíli, kdy je substrátu hodně, začínají se enzymy saturovat a rychlost reakce je omezena maximální rychlostí.

Rychlost reakce můžeme zpomalovat inhibicí, přičemž můžeme mít různé typy inhibice. Prvním typem je **kompetitivní inhibice**, což je situace, kdy se na enzym váže do vazebného místa inhibitor a tím snižuje koncentraci přístupných proteinů pro reakci se substrátem. Inhibitor se v takovémto případě váže většinou do stejného vazebného místa jako substrát a blokuje přístup substrátu.

Dalším typem je **akompetitivní inhibice**, kdy se inhibitor navazuje na komplex s navázaným substrátem a tím brání provedení reakce. V tomto případě se inhibitor váže na jiné místo na proteinu, než do vazebného místa, nicméně dokud je navázán, substrát se z enzymu nemůže uvolnit.

¹¹Všechny informace o enzymech se dají dohledat na stránkách BRENDA <http://www.brenda-enzymes.org/>

Podobně při **nekompetitivní inhibici** se inhibitor váže mimo původní vazebné místo, nicméně při této inhibici umožňuje substrátu uniknout, ale dokud je navázán, brání inhibitoru provedení reakce.

Posledním typem inhibice je **smíšená inhibice**, kdy vazba inhibitoru na enzym pouze zpomaluje enzym.

Všechny předchozí typy inhibice byly **reverzibilní**, tj. inhibitor se na enzym nevázal trvale, ale mohl se enzymu pustit. Kromě toho se ale ještě vyskytují enzymy **irreverzibilní**, které se enzymu už nepustí a už natrvalo zničí jeho enzymatickou aktivitu. Tímto způsobem působí například těžké kovy.

Závěrem

Proteiny se vyrábějí na ribozomech procesem translace na základě genetického kódu zakódovaném v mRNA. Proteiny tvoří většinu molekulárních strojů, které se v buňce vyskytují a jejich funkce sahají od buněčné signalizace a transportních proteinů přes strukturní proteiny až k enzymům. Enzymy katalyzují chemické reakce, čímž reakce zrychlují ale nemění rovnováhu mezi substráty a produkty.

V příštím díle seriálu se podíváme na způsoby, jak lze jednotlivé biomolekuly zkoumat.

Literatura

1. Atkins P. et al, Physical Chemistry for the Life Science, Oxford University Press, UK, ISBN 0-1992-8095-9
2. <http://en.wikipedia.org>
3. Lodish H et al. Molecular Cell Biology. 4th edition, New York: W. H. Freeman; 2000. dostupné online na <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>

